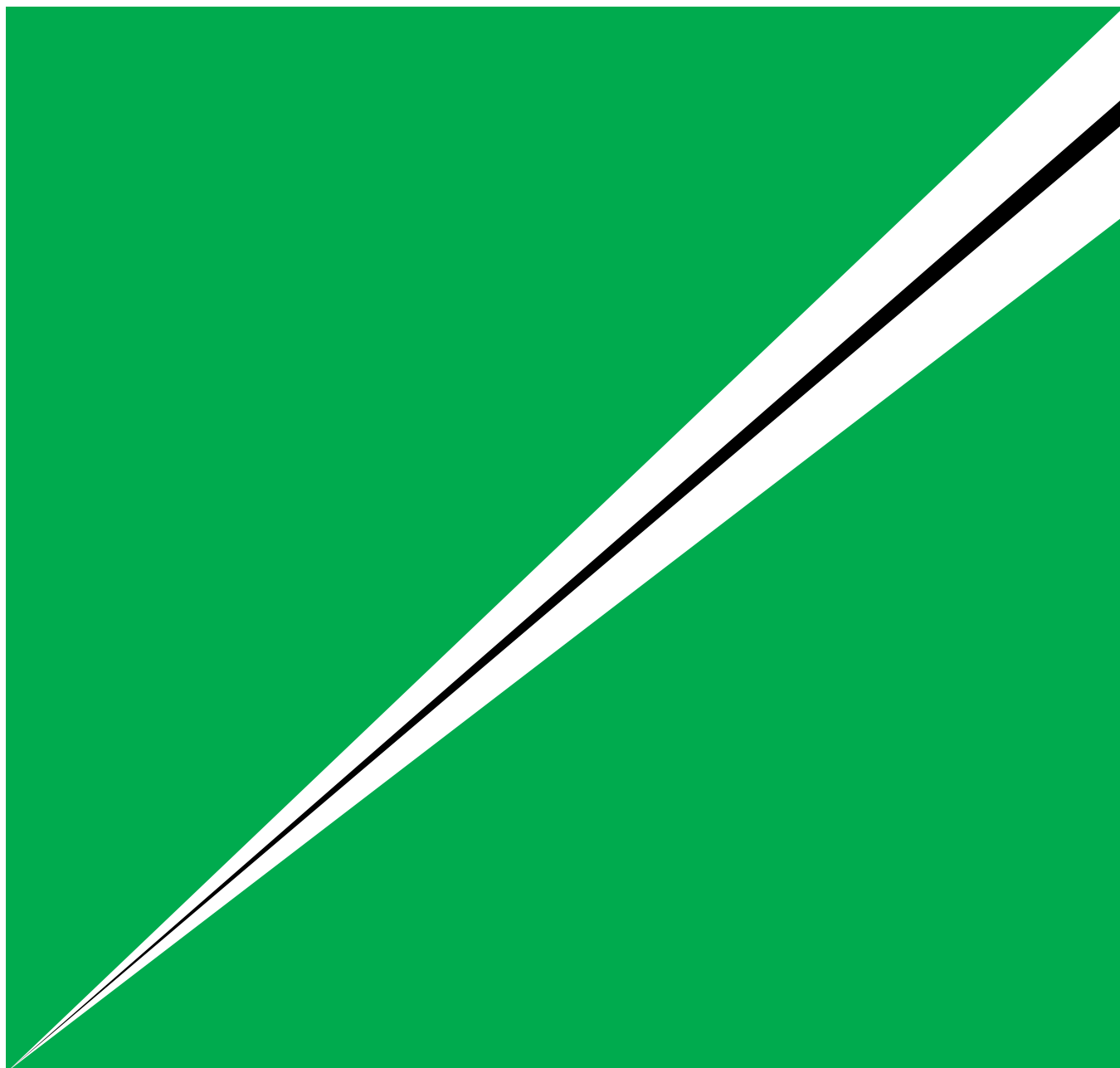
ISSN : 0915-1478
CODEN : FFRDEK 49, 1-146 (2004)

FUJIFILM RESEARCH & DEVELOPMENT

No.49 –2004

富士フイルム研究報告

刊 行 の 趣 旨

この冊子には富士写真フイルム株式会社の各研究所および各工場で行なった研究・開発の成果を掲載する。写真化学，写真工学，電子映像工学，磁気記録をはじめとする映像技術に関する報文や総説，さらに写真を研究手段として成果を得た研究の報告も掲載する。本誌に投稿された書き下ろし論文は英文抄録を付して掲載し，既発表の論文は原報をそのまま転載する。巻末には，2003年11月までにJOISのJICSTファイルに採録された印刷発表論文リストを記す。

編集にあたっては，内容を読者に正確に伝達することを第一とする。このため，内容に関係のない用字や記載法などで完全には統一されていない点があるかもしれないが，その点はご了解願いたい。

PURPOSE OF PUBLICATION

This publication incorporates the results of research and development carried on in the laboratories and manufacturing plants of the Fuji Photo Film Co., Ltd. It also includes papers and reviews related to photographic chemistry, photographic engineering, electronic imaging engineering, magnetic recording engineering, and other imaging technologies; including recent progress reports pertaining to ancillary subjects. Also published are briefs related to studies in photography, information on significant tools used in photography, and important development results of interest to photography and to associated fields. Original papers submitted to this journal are published in the Japanese language with an opening English language abstract, and papers which have already been printed in other scientific journals are reproduced from said journals in unmodified form. After the main texts listed are printed papers which have been found in the JOIS-JICST file until November, 2003.

Editorial policy intends that content be accurately provided to the reader. Indulgence is begged for character usage and entry methodologies in materials not directly related to the subject at hand which may result in some lack of unity in expression.

Published by Research & Development Management Headquarters,
Materials Research Division,
Fuji Photo Film Co., Ltd.
Minamiashigara, Kanagawa 250-0193 Japan

富士フイルム研究報告

第 49 号

目　　次

原 著

転 載

＊印は富士写真フイルム株式会社以外の研究者または共同研究者

FUJIFILM RESEARCH & DEVELOPMENT

No. 49

CONTENTS

Originals

Reprints

* Co-researcher outside Fuji Photo Film Co., Ltd.

UDC 621.383.7＋621.397.422

第4世代スーパーCCDハニカムを用いた広ダイナミックレンジ撮像システム

久保　直基*，竹村　和彦*，足立　薫*，西村　亨*，
玉山　宏*，岩部　和記*，山田　哲生**

Super Dynamic Range Image Processing System Using a New Structure CCD

Naoki KUBO*, Kazuhiko TAKEMURA*, Kaoru ADACHI*, Toru NISHIMURA*,
Hiroshi TAMAYAMA*, Kazuki IWABE*, and Tetsuo YAMADA**.

Abstract

Recently the digital still camera (DSC) has achieved a remarkable progress especially in terms of pixel number. This owes to the progress of semi-conductor process technology and DSC market request. A Super Dynamic Range Image Processing System has been developed using a new structure CCD, in which a pair of different photodiodes are arranged under a micro lens that is located on the top surface. This make it possible to capture a high contrast scene which dynamic range is about 400%, and we have achieved robustness in case of capturing the difficult scene for DSC such as backlight scene, short range speed light photography, etc. In this paper, we explain the new CCD and LSIs which realize the super dynamic image processing system, and its algorithm.

1. はじめに

デジタルスチルカメラ（以下，DSCと略）は広く普及し，今や銀塩カメラの生産数量をしのぐまでに成長した。それにともない，クオリティも向上し，高倍率光学ズーム，小型化などのCCD以外の特徴出しにも目が向けられるようになった。

特に画素数においては，一般向けDSCでは300～500万画素CCDが搭載されるようになり，プロ用途では1000万画素を超えるCCDが搭載されるようになった（Fig. 1）。こうして多画素化が進んだ背景には，画素数アップに対する市場要求と半導体の微細加工技術の進展が上げられ，解像度の飛躍的向上，電子ズーム倍率拡大などの画質的なメリットをもたらした。逆に，画素数の増加により画素サイズは小さくなり，捕獲電子数減少による感度低下（S/N劣化），読み出し時間の増大による撮影間隔の増大，動画スピードの低下，さらには記録容量の増大によるカード記録枚数の低下といったデメリットも新たな解決すべき課題となっている。

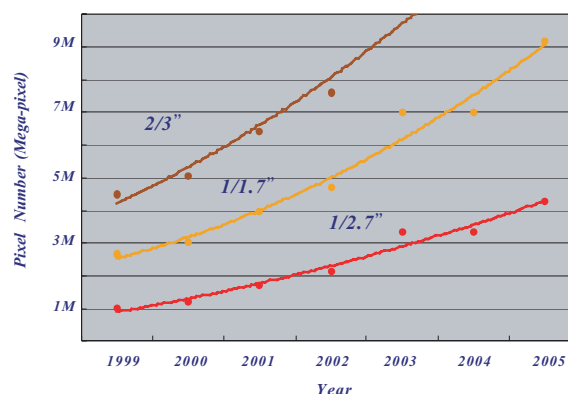



Fig. 1　Trends of pixel number increase of digital cameras in the market.

2000年に初めて当社独自のハニカムCCDを搭載した製品を発売したが，それ以来，ダイナミックレンジ（以下，Dレンジと略），解像度，感度・S/N，階調再現，色再現の方向に高画質化を追求し，進化させてきた。

本誌投稿論文（受理2003年9月22日）
*富士写真フイルム（株）電子映像事業部
〒351-8585　埼玉県朝霞市泉水3-11-46
*Electronic Imaging Products Division
Fuji Photo Film Co., Ltd.
Senzui, Asaka, Saitama 351-8585, Japan

**富士フイルムマイクロデバイス（株）
〒981-3493　宮城県黒川郡大和町松坂平1-6
**Fuji Film Microdevices Co., Ltd.
Matsusakadaira, Taiwa-cho, Kurokawa-gun, Miyagi
981-3493, Japan

今日のように多画素化が進む中で，300万画素程度であれば，2Lサイズプリント（Frontier 350 Digital Minilab（300DPI）使用の場合）でも十分であるとの見方も一方にあり，今回，われわれは上述の微細加工技術を“広Dレンジ化”に特徴的に割り振り，さらに進化させた広Dレンジ撮像素子（『第4世代スーパーCCDハニカム』）を実用化し，本CCDを用いた広Dレンジ撮像システムを開発した。合わせて，それを実現するチップセットを開発し，カメラセットに搭載した。

Photo 1 DSC with super dynamic range image processing system.

本報告では，広Dレンジ撮像を実現したチップセットとその信号処理，および広Dレンジ信号処理アルゴリズムを中心に説明する。

2. 広ダイナミックレンジ撮像を実現するチップセット

広Dレンジ撮像システムの概略ブロック図をFig. 2に示す。本機能を実現するために，CCD，アナログフロントエンド（AFE），CCDドライバー，デジタル信号処理LSIの4種類のチップセットを開発した。前者3つのチップセットは撮像処理を受け持ち，後段のデジタル信号処理LSIは広ダイナミック信号処理のほか，ほとんどすべてのカメラ制御機能を受け持っている。以下にこれらチップセットの機能と動作を説明する。

Photo 2 Signal processing LSIs.

2.1 広ダイナミックレンジ撮像素子（CCD）

Dレンジを拡大するには，CCDの標準感度に対して十分な飽和出力が確保される必要がある。実際に必要とされる一般画像のDレンジは，従来CCDの4倍程度（後述）であれば十分であるという結果が得られており，飽和出力を変えないでCCD感度を低下させれば可能であるが，主要被写体が暗くなり，S/Nの観点から実用的とは言えない。そこで，われわれは低輝度/高輝度領域をおのおの受け持つ2種類の感度をもったセルを同一チップ上に配置した新しい構造のCCDを開発した。現状のセルを2種類の感度で振り分ければ簡単に実現可能であるが，補間等の信号処理の負荷大，偽色，解像度劣化などの副作用が大きい。今回，最も効率的にシステム構築でき，画質劣化のない，現状の1つのフォトダ

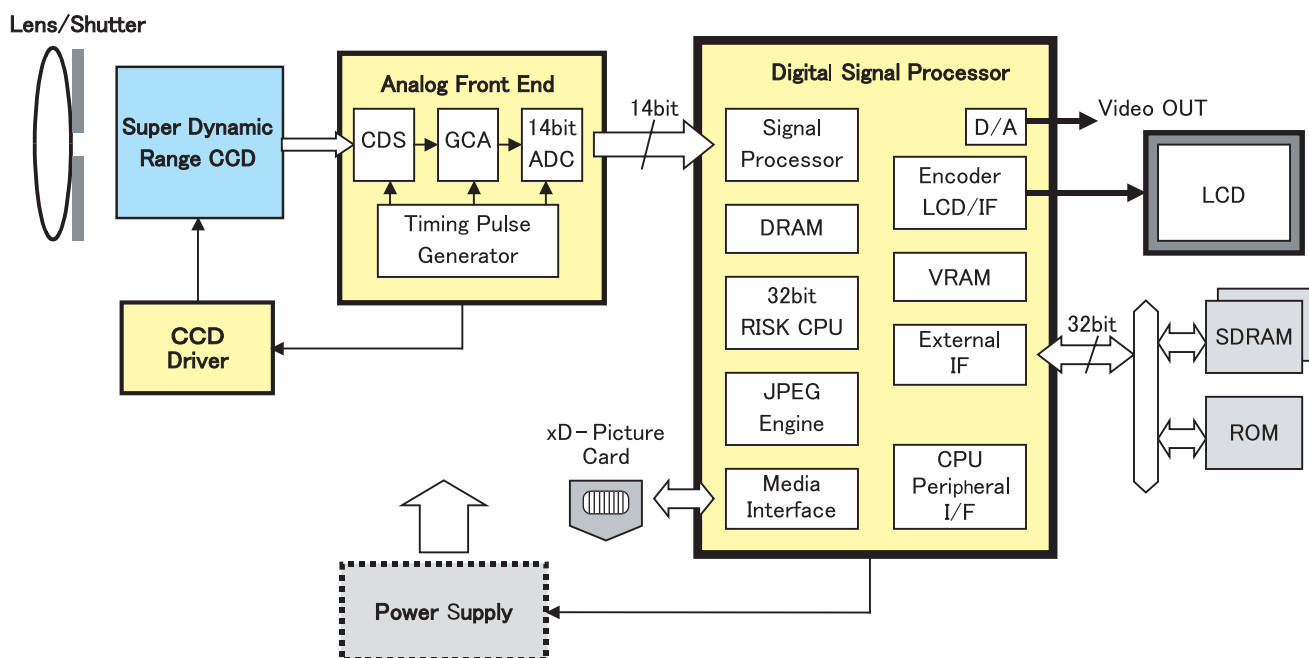



Fig. 2 Block diagram for super dynamic range image processing system.

イオード（以下，PDと略）を高感度/低感度の大小2種類のPDに分割する新しい構造（第4世代CCDハニカム）を採用することで，広Dレンジ（400％Dレンジ）を実現した（Fig. 3）。

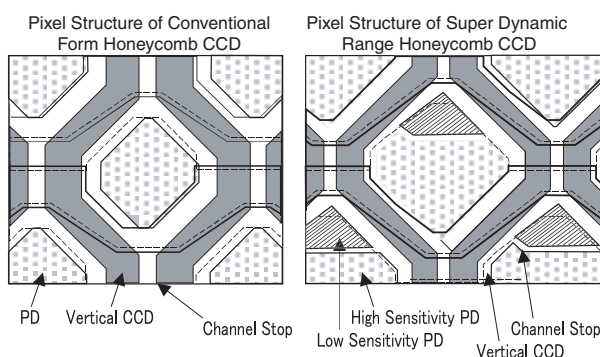



Fig. 3　CCD device layout.

今回，開発したCCDは，1/1.7型総画素数666万画素（高感度画素333万画素＋低感度画素333万画素）で，ハニカム状に画素配列[1]されている。微細加工技術により，PD，VCCD，およびチャンネル分離幅などを再設計し，PD領域を従来比35％拡大することで，高感度画素の性能を従来型CCD[2]と同等以上とすることができた。その結果，低感度PDの飽和レベルを高感度PDに対して約1/3，感度を約1/16に設定することができ，Dレンジ400％以上を確保することができた（Fig. 4）。

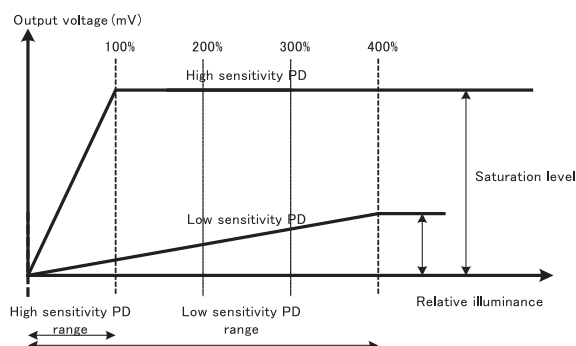



Fig. 4　Opto-electronic conversion function for each of the photodiodes.

本CCDは上記特徴のほかに，当社独自の水平混合機能も標準搭載しており，30fpsVGA動画であって，高感度化を実現している[3]。

2.2　アナログフロントエンド（AFE），および CCDドライバー

Fig. 2に示されるように，AFEにはCDS（Correlated Double Sampling）回路，GCA（Gain Control Amplifier）回路，ADコンバータ（以下，ADCと略），およびTG（Timing Generator）が内蔵されている。ADCは14ビット化し，高S/N化，CCD出力信号の階調特性向上を図っている。TGはCCD，AFEを駆動するパルスを発生するが，AFEとの1チップ化により，高速パルスによる電源系のノイズを抑え，クロック位相変動の少ないパルスをAFEに供給することができ，CCDアナログ信号処理の高S/N化に寄与している。

Fig. 5は本CCDの電極構成図と電荷読み出しの概念図を示している。高感度PDはVCCD奇数電極に接続されており，従来と同じ3値パルスで読み出されるが，低感度PDはVCCD偶数電極に接続されており，従来2値出力パルス端子が接続されているため，ドライバーを3値化する必要があった。本開発のCCDドライバーはVCCDを駆動するすべての端子が3値化されており，AFEに内蔵のTGによりコントロールされる。

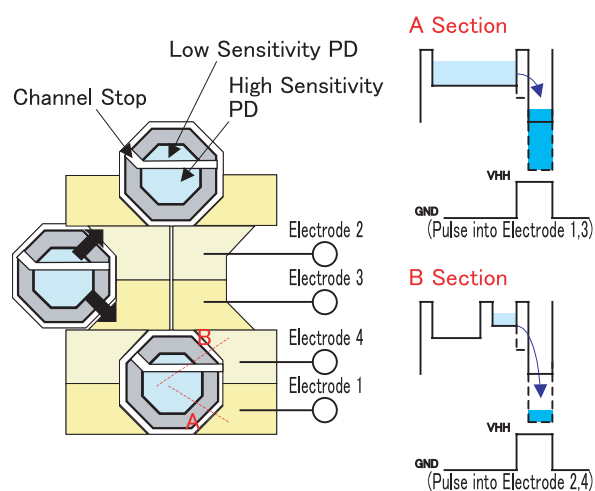



Fig. 5　CCD pixel structure and drive pulses of the vertical driver.

2.3　デジタル信号処理LSI

Fig. 2にデジタル信号処理LSIの主要ブロック図が示されており，広Dレンジ信号処理，32ビットRISC-CPU，JPEGエンジン，外部メディア・I/Oインターフェース，CPU周辺機器インターフェース，ビデオ/LCDインターフェースといったカメラ制御のほとんどすべての機能が搭載されている。

記録画では，CCD信号は高感度画素，低感度画素の順に2フィールドで読み出される（Fig. 6）。読み出された両画素のデータは，まず，外部SDRAMの所定の位置に格納され，内部バスを介してデジタル信号処理部（Signal Processor）との間でDMAによるデータのやり取りでYC画像データ（Y：輝度信号，C：色差信号）が生成され，外部SDRAMの所定の場所に格納される。このYC画像データは，JPEGにより圧縮され，外部メディアに記録される。

高/低感度合わせて600万画素余りのデータを効率よく処理するために，低感度画素を読み出している最中に，高感度画素の前処理（OB処理→キズ補正→リニアマトリックス→ホワイトバランス）をバックグラウンドで行っており，処理時間の短縮化を図っている。続いて低感度画素が読み出され，高感度画素と同じように前処理が施される。その後，高/低感度の両画素情報か

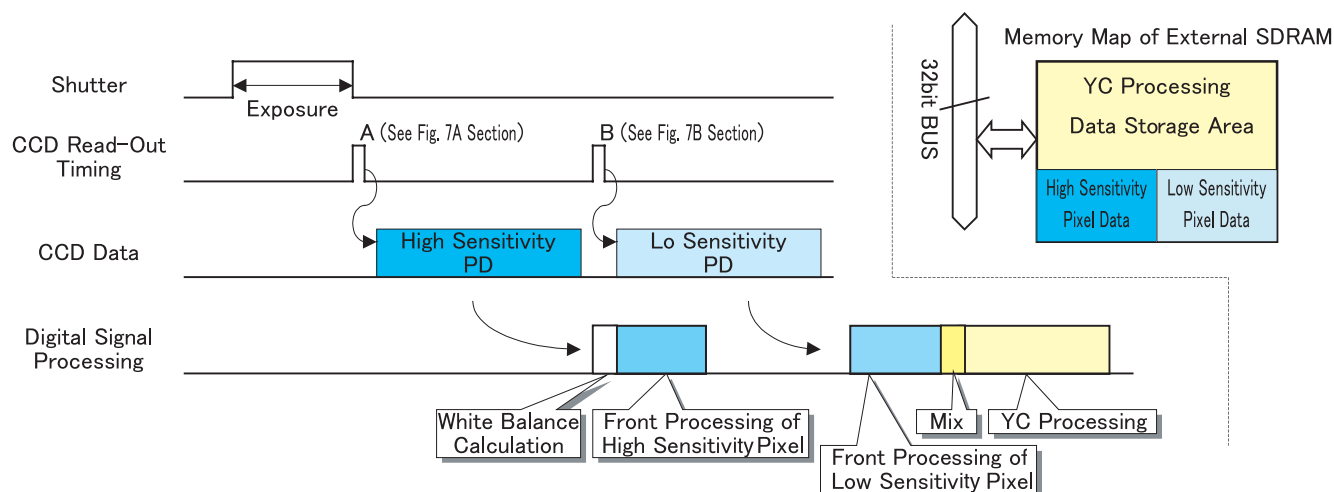



Fig. 6　Time table of CCD read and digital signal processing and operation of super dynamic signal processing.

ら最適な混合比率が決定され（後述），合成される（Fig. 6中，”Mix” で表示)。

動画では，取り込まれたCCD信号は，まず，内蔵VRAM（DRAM）にフレームごとに格納される。デジタル信号処理部との間でDMA転送を行い，YC画像データを生成し，再度VRAM内に格納している。動画は水平混合により，すでにVGA相当の高解像度が得られているが，信号処理速度をさらにアップさせたことで，静止画同等の補間処理が可能となり，真にVGA画質に迫る高解像度化を達成している。このYCデータは，エンコーダーを通してLCD表示，またはビデオ信号に変換されて出力される。また，動画記録時は，順次JPEGを通して圧縮され，外部メディアに記録される。動画処理時に頻繁にアクセスされるVRAMをLSIに内蔵することで，低消費電力化を図っている。

3. 広ダイナミックレンジ信号処理アルゴリズム

一般的なCCDを用いたDSCでは，逆光やハイコントラストシーンのようなDレンジの広いシーンの撮影は不得意であり，ハイライト部分が“白とび”することがある。また，近年，撮影領域拡大をねらった高感度化も進められているが，ストロボ使用時に，その到達距離は長くなるが，逆に近接精度が厳しくなり，露光オーバーとなって顔などが白くとびやすくなる。広Dレンジ撮像ができれば，広Dレンジシーンでの露出制御，ストロボ撮影時のロバスト性を向上させることができる。

実際に，ハイコントラストシーンではどの程度Dレンジが必要であるかを，CCDを搭載したDSCで評価した結果をFig. 7に示す。主要被写体が適正露光された輝度ヒストグラムは，(①高感度信号）で示されているが，明らかに飽和して失われる高輝度情報が存在していることがわかる。このシーンを露出アンダーで撮影すると，(②低感度信号）のようになり，適正露光時に高輝度情報がカットされた明るさに対して輝度差（ΔlogY）が約0.6，すなわち約4倍まで輝度情報が存在することがわかる。同様に，逆光シーンでも4倍程度の輝度情報が存在し，従来CCDの4倍程度までDレンジが確保できればさまざまなシーンに対して十分に対応できると考えられる。

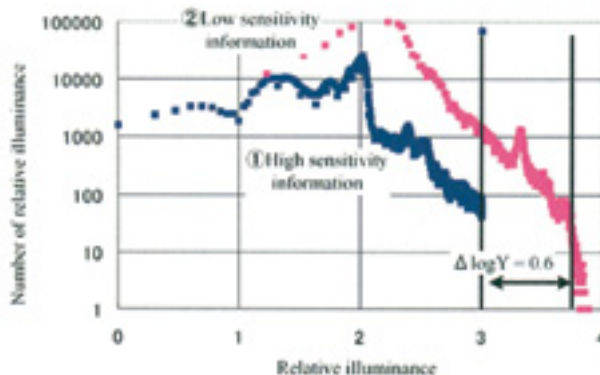



Fig. 7　Relative illuminance histograms of a high contrast scene.

実際には，被写体のDレンジはシーンに応じて変化する。たとえば，曇天シーンはDレンジが狭いので，広Dレンジ信号処理を適応すると，階調再現が軟調になり“ねむい”画像になるという逆効果があり，シーンに応じて自動的にDレンジをコントロールすることが重要となる。

この課題に対して，広Dレンジ撮像素子の出力信号から被写体のDレンジを測定し，その結果から高感度画素出力信号と低感度画素出力信号との合成比率を適応的にコントロールし，出力画像が所望のDレンジになるように最適な階調再現を得る信号処理アルゴリズムを開発した。Fig. 8にその信号処理アルゴリズムを示し，得られるトータル階調をFig. 9に示す。

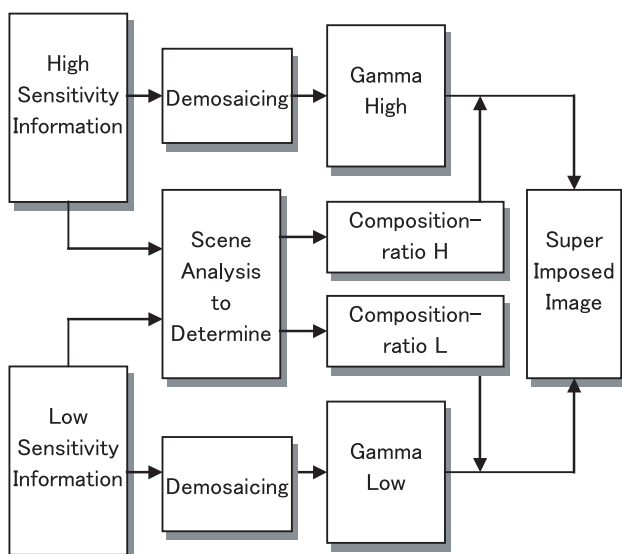



Fig. 8 Flow of the algorithm to build up a final image.

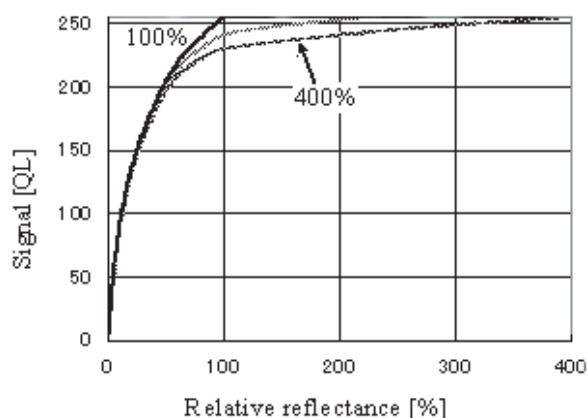



Fig. 9 Opto-electronic conversion functions for a combined image.

4. まとめ

われわれは第4世代スーパーCCDハニカムを用いた広ダイナミック撮像技術を開発し，DSCに搭載した。その結果，逆行シーン，近接ストロボなどの今までデジタルスチルカメラが不得意としていたシーンのロバスト性が向上し，撮影領域を拡大した。

本報告では，チップセットと高Dレンジ信号処理を中心に説明をしたが，これらが搭載されたDSCは，カメラとしてTable 1のような多彩な機能を備えている。

Table 1 Specification of a DSC with Super Dynamic Range Image Processing System.

項目	仕　様
撮像素子	1/1.7型スーパーCCDハニカムSR、原色カラーフィルタ
有効画素数	620万画素(S画素:310万画素,R画素:310万画素)
記録画素数	max.2832×2128ピクセル(603万画素)
記録メディア	xDピクチャーカード(16MB〜512MB)
レンズ	スーパーEBCフジノン光学式3倍ズーム f7.7mm〜23.1mm／F2.8〜F7.1
撮影感度	ISO AUTO/200/400/800/1600
露出制御	プログラムAE[オート/シーンポジション/プログラム] シャッター優先AE/絞り優先AE/マニュアル露出
ｼｬｯﾀｰｽﾋﾟｰﾄﾞ	3秒〜1/2000秒
連写	連写／サイクル連写／MEGA連写
液晶モニター	1.8型CGシリコンTFTカラー液晶モニター(約13.4万画素)
動画	640×480、30fps(メディア容量まで連続記録可能)
ビデオ出力	NTSC／PAL方式

参考文献

1) T.Yamada, et al. A Progressive Scan CCD Image Sensor for DCS Applications. IEEE Journal of SOLID-STATE CIRCUIT **135** (12), DEC 2000.

2) K.Ikeda, et al. 1/1.7 format 3.3M Pixel Honeycom CCD Sensor. ITE Tech. Rep. **25** (28).

3) 三沢 他. 30fpsVGA相当動画読み出し対応330万画素CCDイメージセンサとその応用. 映情学報. **26** (26), 65-70 (2002).

高感度ネガ「Venusシリーズ」の開発と新コンセプト「写ルンですNight & Day」への展開

豊田　雅義*，丸山　陽一*，大前　徳宏*，三上　勇志**，須賀　陽一*

Development of High Speed Color Negative Film “Venus series” and New Concept One-Time-Use Camera “Utsu-rune-desu Night & Day”

Masayoshi TOYODA*, Yoichi MARUYAMA*, Norihiro OHMAE*,
Yuji MIKAMI**, and Yoichi SUGA*

Abstract

In February 2003, Fuji Photo Film Co., Ltd. proudly announced the introduction of new series of color negative films, Venus 400, 800 and 1600 together with a new concept one-time-use camera “Utsu-rune-desu Night & Day”. Venus series have realized superb image quality and faithful color reproduction by utilizing Fuji’s proprietary nano-structure-Σ-grain technology, super-effcient coupler technology and fourth color layer technology. “Utsu-rune-desu Night & Day” has realized a new concept of picture-taking based on a new shutter mechanism, a new changeover mechanism and the most brightest lens among One-Time-Use Cameras. As a result, these new films and camera provide consumers with the benefit of consistently capturing excellent quality pictures throughout an incredibly wide range of photographic space (picture-taking condition).

1. はじめに

2003年2月に，富士写真フイルムは新カラーネガフィルムシリーズ「Venus400/800/1600」を発表した。新乳剤技術“ナノ・ストラクチャー・シグマ・グレイン技術”を採用することで，Venus800では粒状性を損なうことなく，フォトグラフィックスペースの拡大に成功し，Venus 1600では超高感度でありながら抜群の粒状性を実現した。さらに，新コンセプトのレンズ付きフィルム「写ルンですNight & Day」に搭載し，超高感度フィルムの汎用性を高めることに成功した。

同時に発表した「写ルンですNight & Day」は，絞り切り替え機構とともにレンズ付きフィルム初のシャッター速度切り替え機構を開発・搭載し，さらにレンズ付きフィルムで最も明るいレンズ採用により「高画質の通常撮影」と「従来撮れなかった夜景撮影」を可能にした新コンセプト高機能レンズ付きフィルムである。

本報告では，主にVenus800/1600および「写ルンですNight & Day」について，その開発の背景および特徴，さらにこれらの新製品の開発を可能にした技術内容について報告する。

Photo 1

Photo 2

2. 開発の背景

カメラ市場では，ズームコンパクトカメラが主流となり，さまざまなシーンで撮影されるようになってい

本誌投稿論文（受理2003年12月25日）

*富士写真フイルム（株）足柄研究所
〒250-0193　神奈川県南足柄市中沼210
* Ashigara Research Laboratories, Fuji Photo Film Co., Ltd.
Minamiashigara, Kanagawa 250-0193, Japan

**富士写真フイルム（株）足柄工場　LF部
〒250-0193　神奈川県南足柄市中沼210
** LF Division, Ashigara Factory, Fuji Photo Film Co., Ltd.
Minamiashigara, Kanagawa 250-0193, Japan

る。その中には，「夜間のストロボ撮影」，「屋内撮影」，「ズーム撮影」などのシーンが多数存在し，高感度フィルムの重要性が以前から指摘されていた。富士写真フイルムは，このニーズを踏まえ，2000年にISO800フィルムの常用化推進のためスペリアズームマスター800を開発，市場導入した[1)]。

しかし，その後のコンパクトカメラを用いた撮影条件調査の結果，ISO800フィルムを用いても適性露光条件で撮影できないシーンが多数出現することがわかり（Fig. 1），Venus800の開発では，アンダーラチチュードを拡大し，高感度フィルムの特長をより高めることが顧客満足度向上に繋がると結論し，その開発を進めた。

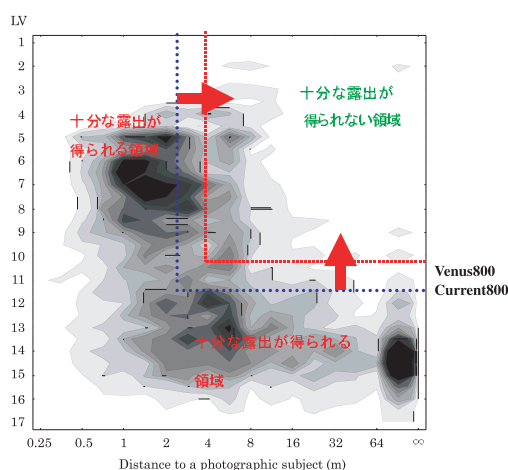



Fig. 1　Photographic space and frequency distribution of picture-taking with typical zoom compact cameras.

Venus1600の開発では，超高感度という特長を有しながらいまだ汎用になっていない原因として，その画質が挙げられることから，さらなる高画質化を図ることで，一般ユーザーに広く受け入れられるフィルムとすることを目標に開発を行った。

一方，レンズ付きフィルム「写ルンです」は1986年の発売以来，その手軽さとコンパクトカメラにせまる画質の良さで多くのユーザーを獲得してきた。これをさらに伸ばしていくことを目的に行ったレンズ付きフィルムユーザーに対するユーザーニーズ調査の結果，『撮れるとうれしい写真』の第1位に「夜景」が挙げられることがわかった（Fig. 2）。この結果をふまえ，「写ルンです Night & Day」の開発では，従来からの特長である高画質な通常撮影に加えて，今まで撮れなかった夜景撮影をも可能にする，高機能のレンズ付きフィルムとすることを目標に開発を進めた。

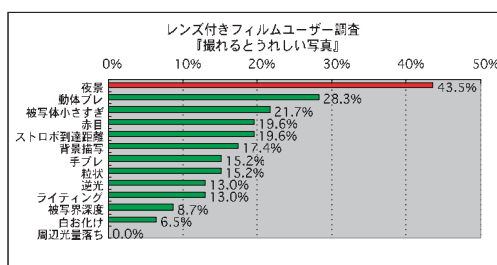



Fig. 2　User's survey on the need and claim in picture-taking.

3. Venusシリーズの特長

(1) 撮影領域の拡大と良画率向上

前述のように，高感度フィルムの特長を活かし，アンダーラチチュードを広げその撮影領域を拡大させることが，コンパクトカメラユーザーの満足度向上に結びつくと結論し，Venus800では，そのアンダーラチチュード拡大を図るため，新開発のナノ・ストラクチャー・シグマ・グレインを導入した。この新技術の導入により粒状性を損なうことなく高感度化を達成し，ユーザー満足度向上につながる撮影領域の拡大（Fig. 1）に成功した。

これにより，ズーム撮影時の露光量不足解消やストロボ撮影による背景描写力の向上などの撮影領域拡大，良画率向上を実現している。Photo 3にVenus800による撮影領域拡大の実技写真を示した。ストロボ撮影でも，従来フィルムに比べて背景描写に優れた良好な仕上がりに出来ている。

CURRENT 800

VENUS 800

Photo 3　Merit of VENUS 800

(2) 優れた粒状性と鮮鋭性

高感度フィルムの品質を左右する重要な性能としては，その粒状性がまず挙げられる。Venus800では，新開発のナノ・ストラクチャー・シグマ・グレイン技術を採用することで，ISO400クラスの粒状性を実現した。また，スーパー・エフィシェント・カプラー技術などの採用により，鮮鋭性を含めた総合画質でも常用フィルムとして十分位置付けられる性能を有している（Fig. 3）。

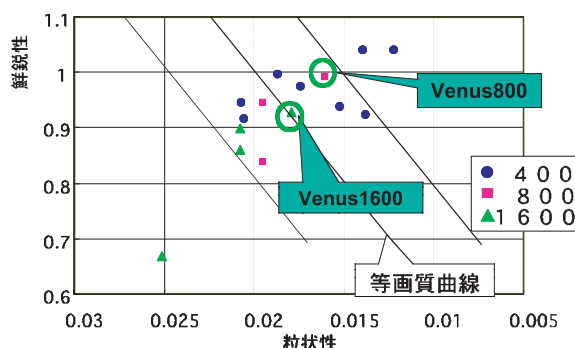



Fig. 3　Comparison of image structure.

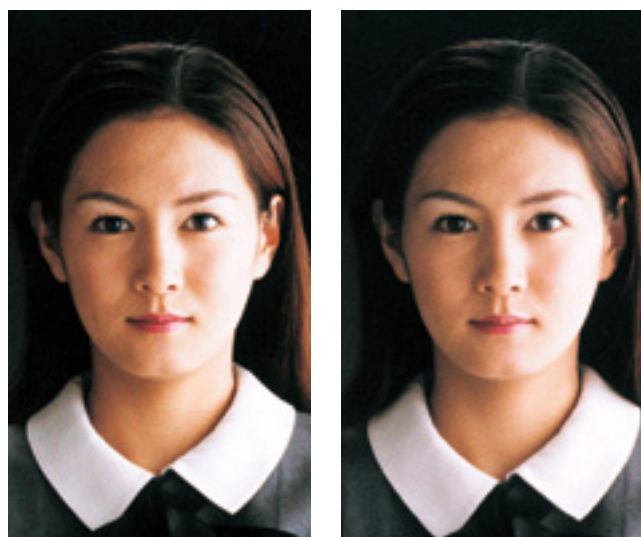
Venus1600にも，ナノ·ストラクチャー·シグマ·グレイン技術／スーパー·エフィシェント·カプラー技術を採用しており，超高感度領域で抜群の粒状性と鮮鋭性を実現し，超高感度フィルムの汎用性をより高めることに成功した（Photo 4）。さらに，後述の新レンズ付きフィルム「フジカラー写ルンですNight & Day」に搭載し，銀塩フィルムの特長である，高感度・高画質を活かした新たな撮影シーンを提供することを可能にした。

CURRENT 1600　　VENUS 1600

Photo 4　Merit of VENUS 1600

また，高感度フィルムにおいては，自然放射線による粒状劣化を抑制することも品質向上に対して重要な課題となる。ハロゲン化銀感光材料のX線感度は，ハロゲン化銀の固有感度と塗布銀量に相関することが報告されている[3]。Venusシリーズでは，高感度，高アスペクト比というナノ・ストラチャー・シグマグレインの特長を活かし，その固有感度低減と塗布銀量低減を図ることで自然放射線耐性を向上させ（Fig. 4），常用フィルムとしての信頼性をさらに向上させている。

R.M.S.Ae：放射線照射後の適性露光量域のR.M.S値
R.M.S.Be：放射線照射前の適正露光量域のR.M.S値

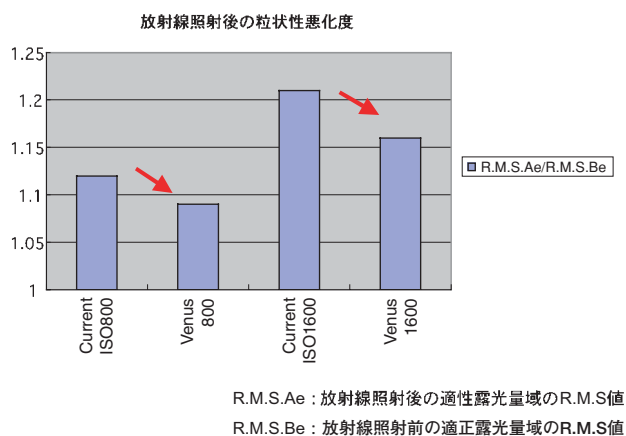



Fig. 4　Granularity deterioration due to radiation damage.

（3）忠実色再現

高感度フィルムは，その特長から屋内外のさまざまなシーンで撮影される。この時に重要となる性能として光源適性が挙げられる。Venusシリーズでは，光源適性を向上させる当社独自の第4の感色層技術[4]をSuperiaシリーズから引き続き搭載し，優れた光源適性を付与するとともに鮮やかで忠実な色再現性を実現している。

4. Venusシリーズ搭載技術

（1）ナノ·ストラクチャー·シグマ·グレイン技術

一般的にフィルムの高感度化はハロゲン化銀粒子の大サイズ化を伴い，これにより粒状性の悪化を引き起こす。これを克服するためには大サイズ化を伴わない高感度化技術が必要となる。

新開発のナノ・ストラクチャー・シグマ・グレイン技術ではハロゲン化銀粒子の高アスペクト比化による光吸収効率向上とフリンジ転位技術による潜像形成効率向上によりこの課題を達成している。ハロゲン化銀粒子の光吸収効率向上には，粒子の平板化による粒子表面積の増加（高アスペクト比化）と，増感色素吸着量増量が有効であることが従来から知られている。平板粒子は，成長条件の選択により主平面より側面の成長を速く出来，高アスペクト比化が可能となる。新開発のナノ・ストラチャー・シグマグレイン技術では，粒子成長機構の詳細な解析により，平板粒子の横方向への成長速度を効果的に上げることに成功し，この粒子成長を精密に制御することによりアスペクト比の高い平板粒子を開発することに結びつけた。この結果，ナノ・ストラチャー・シグマグレインはその粒子厚みをスペリアズームマスター800に導入したファイン・シグマ・グレイン粒子の約60%とすることに成功し（Fig. 5），高アスペクト比化による光吸収効率向上を達成した。

Current Grain　　Nano-Structure-Σ-Grain

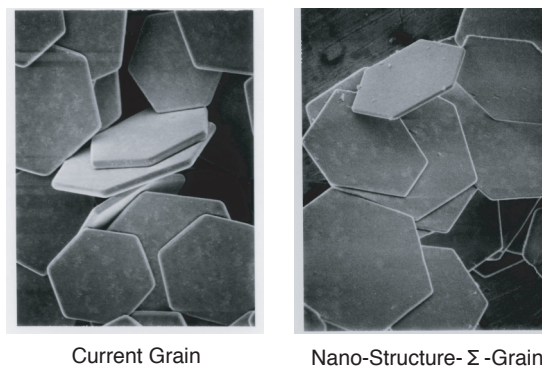



Fig. 5　Comparison of the current grains with the nano-structure-Σ-grains.

また，増感色素による固有減感を防止する方法としては，平板粒子のフリンジ部に刃状転位構造を内蔵させることが有効である。この時，転位は一時電子トラップとして作用し，光電子と色素正孔の再結合を抑制して固有減感を防止している。ナノ・ストラチャー・シグマグレイン技術では，この電子蓄積部を精密に制御するフリンジ転位導入技術にも改良を加え，高アスペクト比平板粒子における固有減感の防止に成功し，高い潜像形成効率を達成している。

以上の技術により，高感度，高アスペクト比ナノ・ストラチャー・シグマグレインを実現し，Venus 800ではゆとりの高感度を，Venus1600では超高感度でありながら抜群の粒状性を実現させることに成功した。

（2）スーパー･エフィシェント･カプラー技術

プリント品質を高め顧客満足度をより向上させるには鮮鋭性も重要な性能である。その鮮鋭性を向上させるためには乳剤層を薄層化し乳剤粒子などによる光散乱の影響を極力小さくすることが重要な手段となる。乳剤層の薄層化を行うためには発色カプラーなどの油溶性素材の使用量を低減することが重要となる。新開発のスーパー･エフィシェント･カプラー技術では新開発の高活性，高εイエローカプラーを導入し，現像時の発色効率の向上を達成し，カプラー使用量を低減させた。これにより光散乱に影響の大きい青感層を薄層化し，優れた鮮鋭性を実現した。

5.「写ルンです Night & Day」の特長

「写ルンです Night & Day」は，前述の超高感度かつ優れた粒状性を特長とするVenus1600フィルムを搭載するとともに，通常のフラッシュON/OFFモードに加え，新たに第三の「夜景モード」を付加し，夕景/夜景/室内シーンにおいて，主要被写体だけでなく，その背景までも明るくきれいに撮影することを可能にした（Photo 5）。

「写ルンです　Night & Day」

「写ルンです　シンプルエース」

Photo 5　Merit of Utsu-rune-desu Night & Day

その「夜景モード」では，レンズ付きフィルムとして初めてとなる1/45秒の低速シャッターとF6.2の大径絞りレンズをVenus1600フィルムと組み合わせることで，普及機種「写ルンです　シンプルエース」に対して5EV相当のシステム感度向上を実現した。これにより従来機種ではできなかった美しい夜景シーンの撮影を可能にした（Table 1）。さらに，「夜景モード」ではフラッシュ発光部前面にライトバイザーを挿入し，フラッシュ光を適正光量に減光することで，手前の人物の露光オーバーを防止し，プリント時の焼き込みで背景の夜景がつぶれてしまうことを防いでいる。

一方，通常のフラッシュON/OFFモードでは，シャッター速度1/120秒，絞りF14に切り替えることで，日中シーンなどでは従来機種同様，手前の人物から遠くの背景までの鮮やかな撮影を可能にしている。

また，このモード切り替えにAEや調光フラッシュではなく，スイッチ操作によるメカニカルな切り替え連動機構を採用することで低価格化を実現した。

Table 1　Specification of “Utsu-rune-desu”.

項　目	写ルンです Night & Day	写ルンです シンプルエース
フィルム	フジカラー SUPERIA Venus1600	フジカラー SUPERIA 400
レンズ	f=32mm 片面非球面プラスチックレンズ2枚	f=32mm プラスチックレンズ１枚
絞り	通常フラッシュON/OFF時：F14 夜景モード時：F6.2	F10
シャッター速度（秒）	通常フラッシュON/OFF時：1/120 夜景モード時：1/45	1/140
寸法（mm）	幅108×高さ54×奥行き33.5	幅108×高さ54×奥行き34
重さ（g）	91	90

6.「写ルンです Night & Day」搭載技術

（1）低速シャッターとシャッター速度切り替え機構

「夜景モード」で使用する1/45秒の低速シャッターは，回転往復運動するシャッター羽根の回転角を従来機種よりも大きく取り，ゆっくり回転させることで実現した。シャッター羽根の回転往復運動は合計3つのバネ部品によって制御され，バネ力量のバランスを最適化することで，1/45秒の低速シャッターを可能とした。

通常のフラッシュON/OFFモードで使用するシャッター速度1/120秒への切り替えは，シャッター羽根の回転角を露光開口全開直後の位置に規制する方式を採用した。シャッター羽根の駆動力は変えないので，シャッター駆動部周辺の部品を普及機種と共通化でき，コスト抑制に貢献している。

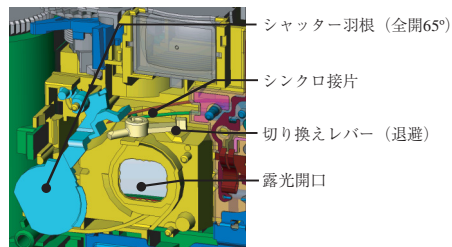
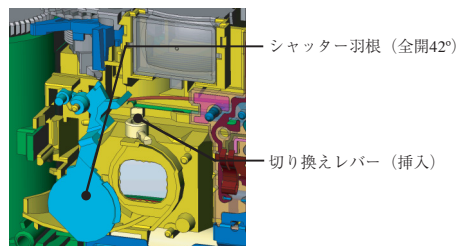
上記シャッター羽根回転角の規制は，フラッシュスイッチに連動する切り替えレバー先端をシャッター羽根の回転軌跡内に挿入し，フラッシュ発光のトリガースイッチであるシンクロ接片を介してシャッター羽根のストッパーとする構造にすることで実現した（Fig.6）。

夜景モード(1/45 秒）シャッター羽根全開

通常モード(1/120 秒）シャッター羽根全開

Fig. 6　Shutter mechanism.

（2）明るいレンズ

撮影レンズは，レンズ付きフィルムとしては最も明るいF6.2のレンズを新規に開発した。このレンズユニットは，片面非球面のプラスチックレンズ2枚構成で，絞りを2枚のレンズの中間に配置することで周辺画質を向上させた（Fig. 7）。

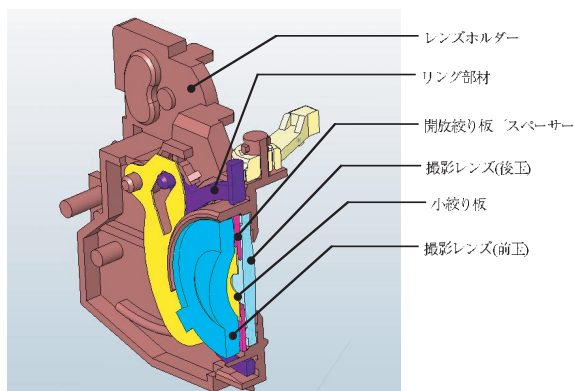



Fig. 7　Vertical cross section of the lens unit.

（3）減光フラッシュ

「夜景モード」に切り替えると絞りがF14からF6.2に切り替わるため，それに合わせてフラッシュ光の調光が必要となる。コンパクトカメラなどでは調光フラッシュの搭載が一般的だが，「写ルンです Night & Day」はライトバイザーをフラッシュ発光部前方に挿入することで，安価な減光フラッシュを実現した。

（4）3モード・フラッシュスイッチと切り替え連動機構

フラッシュスイッチは，1スイッチ3モード切り替えにすることでスイッチの持ち替えなしに「夜景モード」に切り替えることを可能とした。また，通常のフラッシュON/OFF操作は，従来機種同様の上下スライドを踏襲し，夜景モードへの切り替えには同一スイッチを回転操作する新機構を開発導入した。同一スイッチでありながら異なる操作方向にすることで，撮影者のスイッチ誤操作を防止できるようにした。

上記のスイッチ操作だけでシャッター速度，絞り，フラッシュ光量を切り替える他に，ファインダー表示板とパイロットランプも連動して動作する機構にしているため，操作がシンプルなだけでなく，どのモードに切り替わっているかを撮影者が容易に把握出来るようにした（Fig. 8）。

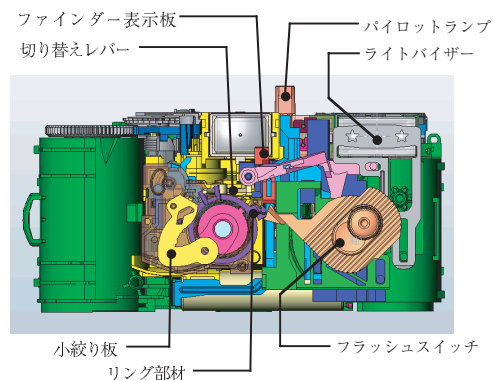



Fig. 8　Components of the changeover mechanism.

7.　おわりに

デジタルカメラの普及など，写真を取り巻く環境は大きく変化し，多様な写真文化が広がりつつある。そのような中で，本報告の「Venusシリーズ」および「写ルンです Night & Day」のように，銀塩フィルムの特長である高感度・高画質をより極めることで，イメージキャプチャリングの世界を発展させ，ユーザーに新たな写真の世界を提供していくことが私たちの使命であり，今後も絶え間ない技術開発を通じて，さらにこれを発展させていく所存である。

最後に，本研究を進める上でご指導いただいた方々，および，本製品の開発に携わり，ご協力いただいたすべての方々に謝意を表します。

参考文献

1) K. Yokota et al, J. Soc. Photogr. Sci. Technol. Japan, **64** (5), 298 (2001).
2) 中村博明. カラーラボセミナー講演要旨集. 16 (1999).
3) 野澤ら. 日本写真学会誌. **64** (2), 92 (2001).
4) 須賀陽一, 富士フイルム研究報告. No.44, 7 (1999).

新カラーリバーサルフィルム
フジクローム「Velvia 100F/100」,「ASTIA 100F」の開発

倉光　昌之*，前野　裕*，松田　直人*，池田　秀夫*，御子柴　尚*
川岸　俊雄*，桑島　茂*，小島　哲郎*，坂東　信介*

Development of New Color Reversal Film
FUJICHROME “Velvia 100F and 100”, and “ASTIA 100F”

Masayuki KURAMITSU*, Yutaka MAENO*, Naoto MATSUDA*, Hideo IKEDA*,
Hisashi MIKOSHIBA*, Toshio KAWAGISHI*, Shigeru KUWASHIMA*,
Tetsuro KOJIMA*, and Shinsuke BANDO*

Abstracts

In the early summer of 2003, Fuji Photo Film released new color reversal films, FUJICHROME “Velvia100 F”, “Velvia 100” and “ASTIA 100F”. Both new Velvias were designed to provide greater dynamic-ranges, ultra-high color saturation, and relatively a high contrast. Furthermore, both films have an ISO 100 speed (raised from ISO 50 to ISO 100) and an outstanding image permanence. The difference between the two Velvias lies in color reproduction. Velvia 100F has enhanced color fidelity, which makes it suitable for product photo and still-life photo uses in addition to nature photo use. In contrast, Velvia 100 has incredibly vivid color reproduction, which makes it especially appropriate for nature and landscape photo uses similarly to its predecessor Velvia (ISO 50).

On the other hand, ASTIA 100F has been developed to reproduce delicate skin tones more elegantly than its predecessor ASTIA. It has relatively soft gradation and moderate color saturation. Further, ASTIA 100F reprodues skin colors very smoothly from highlight s to shadows, which results in an improved suitability of ASTIA 100F for portrait, fashion and commercial photography.

These improvements are based on the following state-of-the-art technologies.

(1) PSHC (Pure, Stable & High-Performance Dye-Forming Coupler) technology, which enables ultra-high color saturation, and outstanding image stability.

(2) MCCL (Multi-Color-Correction Layer) technology, which are developed for high color fidelity, and improved reproduction of skin tones and colors.

(3) MSSC (Multi-Structured Sigma Crystal) technology, which results in fine grain with high speed.

1. はじめに

カラーリバーサルフィルムはダイレクトにポジ画像が得られる感光材料であり，撮影材料と表示材料の機能を併せ持つことが要求される。

富士写真フイルム（株）より2003年6月に発売されたフジクローム Velvia100F/100，ASTIA100F（Photo 1）は，撮影材料として必要な調子・色再現性，像構造的な画質に加え，オリジナル画像として必要な画像堅牢性を向上させ，得られる画像の価値を大幅に高めたISO100のデイライトタイプのカラーリバーサルフィルムである。本報ではこれら新フジクロームの特長および開発導入された新技術を報告する。

本誌投稿論文（受理2003年12月25日）
*富士写真フイルム（株）足柄研究所
〒250-0193　神奈川県南足柄市中沼210
* Ashigara Research Laboratories, Fuji Photo Film Co., Ltd.
Minamiashigara, Kanagawa 250-0193, Japan

Photo 1　New FUJICHROMEs.

2. 新しいフジクロームの特長

カラーリバーサルフィルムは，最高濃度の高さ，および透過画像であることにより得られる広いダイナミックレンジと色再現域，ハイライトからシャドー域まで精密に制御された階調から得られる豊かな調子再現性，高い像構造画質から得られる緻密な画像形成能を有し，これらの特長から生み出される高品位な画像は，数ある画像形成手段のなかで最高のものであるといっても過言ではない。

一方，表示材料として､画像を写し撮り，また，表示するうえで大切なことのなかには，画像の緻密さ，美しさだけではなく，より正確に写し撮り表示すること，また，写し取った画像をより永く保存できるようにすることも含まれる。

新フジクロームの開発にあたっては，最高レベルの画像形成手段として像構造画質を改良すること，美しい画像を追求することに加え，画像を正確に写し取るための「色相再現の忠実性」，写し取られた美しい画像を永続的に保持するための「画像の堅牢性」を飛躍的に向上させることで，これまでにない画期的なリバーサルフィルムを目指した。

2.1 フジクロームのラインナップ

ポートレートやネイチャーなど多岐にわたる撮影シーンに対応し，フォトグラファーのさまざまな撮影意図を忠実に反映させるために，フジクロームには階調と彩度の設計が異なる，主に3つのバリエーションが用意されている。今回，PROVIAを中心としたフジクロームの両翼を担う硬調高彩度型の新Velviaシリーズ，軟調低彩度型の新ASTIAを開発してISO100のフジクロームのラインナップを刷新した（Fig. 1）。

Fig. 1 New line-up of FIJICHROME F series.

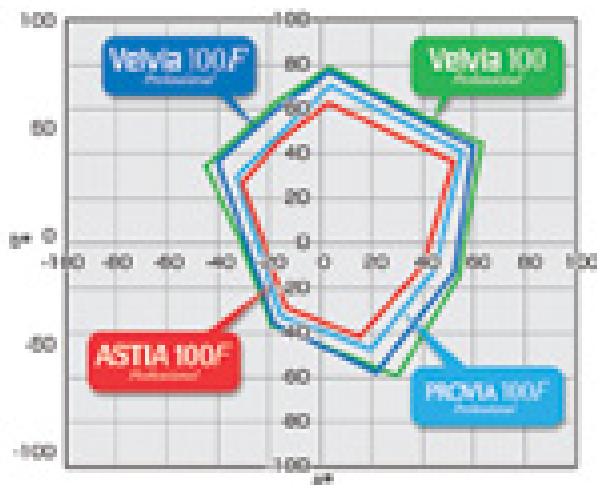



Fig. 2 Color reproduction of the new FUJICHROME films.

それぞれの個性をより明確にすることで，今まで以上にさまざまな用途に対応し最適な画像を得ることが可能である（Fig. 2）。

以下に3つの新しいフジクロームの特長を説明する。

2.2 Velvia100Fの特長

初代Velvia[1]はリバーサル最高レベルの彩度と像構造画質を有し，高彩度が好まれるネイチャー撮影を中心に多くのユーザーに用いられてきた。Velvia100Fはこれらの特長を踏襲し，さらに忠実な色相再現性/高い画像堅牢性を付与した高彩度/硬調型リバーサルフィルムである。

以下，詳細に説明する。

① 感度・像構造画質：ISO感度を2倍の100に高め，アマチュアユーザーにも使いやすく，また，暗い被写体や動きの早い被写体にも対応できるようにした。また，感度が2倍でありながらVelvia50同等以上のRMS粒状度8を実現した。

② 調子再現性：比較的硬調で，かつ直線性の高い階調，および高いDmaxに裏付けられた広いダイナミックレンジにより，抜けがよくメリハリのある調子再現を実現した。

③ 色再現性：鮮やかな色再現性と忠実な色相再現性を両立した「超高彩度＋忠実」という新たなコンセプトを実現し，見たとおりの色をより鮮やかに再現することが可能となった。

④ 画像堅牢性：高堅牢性色材の搭載によって色像の保存性が大幅に改良され，作品をより長期にわたって（25℃ 70%暗保存100年以上）保持することが可能となった。

2.3 Velvia100の特長

Velvia100Fが超高彩度で測色的に忠実な色再現を目指し開発されたのに対し，夕焼けや植物の緑をより鮮やかに再現したいというユーザーニーズに配慮し，心象風景としてのイメージカラーを強調して再現できるよう設計されたのがVelvia100である。

2.4 ASTIA100Fの特長

初代のASTIA[2]よりさらにポートレート撮影用フィルムとしてのコンセプトを極めた，軟調で落ち着いた色調のカラーリバーサルフィルムである。肌色再現性をさらに向上させるとともに，Velvia100Fと同様に色相忠実性を大幅に高めることで，ポートレート撮影だけではなく落ち着いた表現を重視する幅広い撮影領域に適している。加えて，画像堅牢性もVelvia100Fと同様に大幅に改良されている。

①像構造画質：カラーリバーサルで初めてRMS粒状度7を実現した。

②調子再現：初代ASTIAをしのぐ階調のやわらかさと広いラティチュードを持つ。

③色再現：ポートレート用途に適した，より滑らかでつながりのよい肌色再現を実現した。
また，Velvia100F同様きわめて忠実な色相再現を付与した。

④画像堅牢性：新Velviaシリーズ同様，高い画像堅牢性を実現した。

3. 新フジクロームの主要技術

新フジクロームに搭載された主な新規技術は以下の3つである。

①超高彩度，高い画像堅牢性を実現した「高彩度・高堅牢性カプラー技術」

②忠実色再現，美しい肌色再現などを実現した「多重色補正層技術」

③高感度化，高い像構造画質（粒状性，鮮鋭度），優れた増減感適性を実現した「多層構造シグマ粒子技術」

3.1 新カプラーによる彩度向上と色像堅牢性向上

まず，超高彩度，高い画像堅牢性を実現した高彩度・高堅牢性カプラー技術について説明する。

Velvia100F/100, ASTIA100Fでは，イエロー，マゼンタ，シアンのカプラーを一新した。いずれも，従来のカラーリバーサルフィルムで用いられてきたものとまったく異なる骨格のカプラーであり，色材の基本骨格の大幅な変更は，リバーサルフィルムの歴史においてカプラー内蔵型が主流になって以来最大の技術革新である。

3.1.1 新規カプラーの開発方針

Velvia100F/100, ASTIA100Fには，ベンゾチアジアジンジオキシド骨格イエローカプラー[3]，ピラゾロトリアゾール骨格マゼンタカプラー[4]，ピロロトリアゾール骨格シアンカプラー[5]を搭載した。

マゼンタ，シアンカプラーは当初カラーペーパー用途に開発されたが，同様に最終画像を表示するリバーサルフィルムにおいてもその特長を生かすことが可能であった。ただし，リバーサルは拡大プリントが前提となるため粒状性やシャープネスが重要であり，ペーパー用とは異なる特性が必要であった。

①当量性：銀塩カラー感材で使われるカプラーは，ハロゲン化銀の現像で生じた現像薬の酸化体とカップリングして色素を与えるが，1モルの色素を得るのに必要なハロゲン化銀モル数によって2当量型と4当量型に分けられる。カラーペーパー用途のピラゾロトリアゾールカプラーやピロロトリアゾールカプラーは2当量型であったが，カラーリバーサル用途には粒状性に優れる4当量型カプラー（マゼンタ，シアン）を新たに開発する必要があった。

②低オイル適性：カラーリバーサルフィルムでは，シャープネス低下の原因となるフィルム中の光散乱を抑えるため，できるだけ乳剤膜を薄くして性能発現することが望まれる。このような制約のないカラーペーパーでは，高沸点オイルや各種褪色防止剤を比較的多く併用することができるが，今回の新カプラーは少ない溶媒（高沸点オイル）量で高い発色性，良好な色相，画像堅牢性を達成するように構造を最適化した。

3.1.2 新カプラーの技術と特長

①Sカプラー技術（イエローカプラー）Fig. 3：カラー感材の誕生期から用いられてきたアセトアニリド型カプラーに代わり，新骨格であるベンゾチアジアジンジオキシド型カプラーを開発し搭載した（S－カプラー技術）。このカプラーから得られる色素は従来色素よりもモル吸光係数が高く，赤味の少ないクリアな色相を有し，暗保存堅牢性に優れた特長を有している。

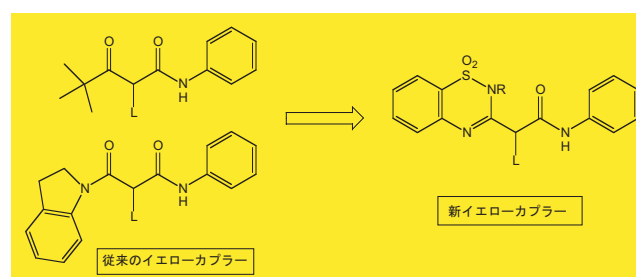



Fig. 3 New yellow coupler.

②Vカプラー技術（マゼンタカプラー）Fig. 4：従来のピラゾロンカプラーに代わり，新開発ピラゾロトリアゾールカプラーを搭載した（V－カプラー技術）。この型のカプラーは，イエローやシアン領域の副吸収が少ない純色カプラーとしてすでにカラーペーパーで用いられているが，搭載にあたり，当量性や低オイル適性はもちろんのこと，現像処理や各種プリント（RP，デュープなど）への適性など，カラーリバーサル用途での要求性能をすべて満たすよう設計し直した。

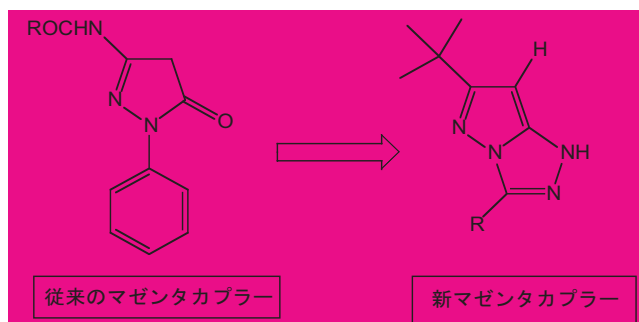



Fig. 4　New magenta coupler.

③ X カプラー技術（シアンカプラー）Fig. 5：従来，2,5－ジアシルアミノフェノールカプラーが使用されてきたが，新フジクロームではピロロトリアゾールカプラーを採用した（X－カプラー技術）。この型のカプラーは，DDCP システム（SP-9000）用の出力感材（SP-NP）[6] ですでに使用されているが，マゼンタカプラー同様，カラーリバーサルフィルム用途での要求性能に合わせて構造を改良した。従来型カプラーの色素に比べ，モル吸光係数が高く，マゼンタやイエロー領域の副吸収が少ないクリアなシアン発色を与え，また暗保存堅牢性に優れている。

Fig. 5　New cyan coupler.

3.1.3　新カプラーによる性能向上

① 彩度の向上：Fig. 6 に新カプラーの発色特性を示す。従来カプラーから得られる色素に比べ，すべて副吸収が少なく純度の高い色相を有する。これらの新カプラー採用により彩度が向上する（Fig. 7）。

② 色像堅牢性の向上[7]：新カプラーの発色色素はきわめて暗保存堅牢性に優れる。従来のカラーリバーサル画像は，マゼンタに比べてイエローとシアンの暗保存性が劣っていたが，新しいイエローおよびシアンカプラーの採用で暗保存性が大幅に改良された（Fig. 8）。日本の平均的な気候である 25 ℃ 70%RH 保存では，約 100 年間は十分鑑賞可能な状態を保つと予想され（高温強制テストからのアレニウス予測 Photo 2），また，低湿（40%）で保存すればさらに長期保存が可能である。また，光堅牢性も相対的に劣っていたマゼンタ色素の堅牢性が，新マゼンタカプラーの採用によって約 2 倍に改良され，これまで以上の耐光性を実現した。

Fig. 6　Relative spectral absorptions of the new couplers.

Fig. 7　Enhancement of color saturation by the new couplers.

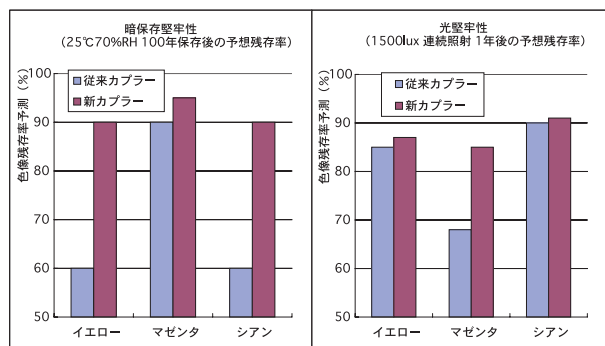



Fig. 8　Arrhenius prediction of dye image stability.

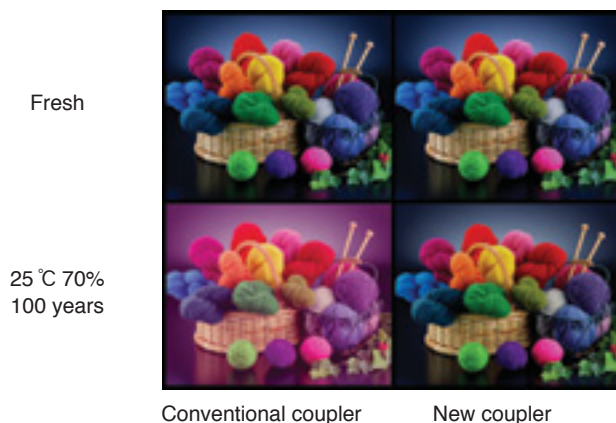



Photo 2　Faded images in dark storage obtained by computer simulation on the basis of Arrhenius prediction.

3.2 多重色補正層技術

新フジクロームでは新しい層構成技術を搭載し，それぞれ特長のある色再現性を実現した。

3.2.1 忠実な色再現性の実現

Velvia100F, ASTIA100Fでは，当社独自の第4の感色層技術[3]を発展させた複数の色補正層（第5層，第6層）を導入し，分光特性を等色関数に近づけることで光源依存性や赤末反射に代表される色変わり現象を大幅に低減し，また，これまで表現できなかった微妙な色相の差を忠実に再現できるようにした。

① 等色関数と従来のリバーサルフィルムの分光感度の差異

従来のリバーサルフィルムの分光特性は，等色関数[8]に対し主に以下の差異がある（Fig. 9）[注]。

- 赤感層，緑感層の分光特性が長波である。
- GL短波領域/RL長波領域/BL短波領域の負の分光感度が無い。

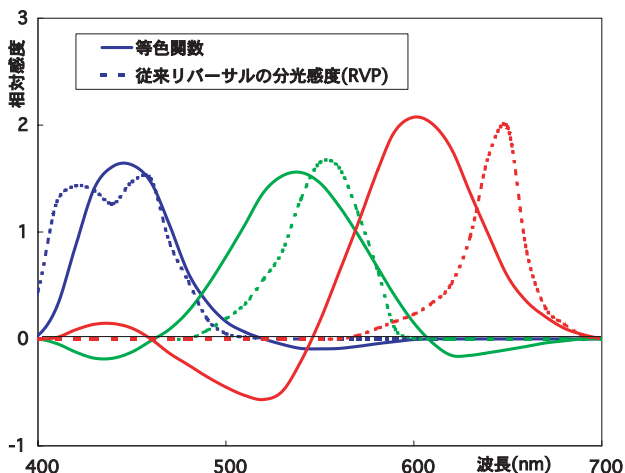



Fig. 9 Color matching function and the spectrum sensitivities of a color reversal film.

（注：Fig. 9はブロック色素を前提にした場合の等色関数であり，Fig. 6に示す色材を用いる場合の厳密な分光感度目標を表しているわけではない。上記差異はあくまでも定性的なものであると理解していただきたい。）

② 多重色補正層技術による負の分光感度の実現

われわれはリバーサルフィルムの分光感度を等色関数に近づけるために，赤感層と緑感層の重心分光感度の短波化に加え，当社独自の第4の感色層[9]をリバーサルフィルムで初めて導入し，短波緑領域の負の分光感度機能を実現した。さらに，ネガも含めたカラーフィルムで世界初の長波赤領域の負の分光感度を実現する第5の感色層，および短波青領域の負の分光感度を実現する第6の感色層を導入し，等色関数に近い分光特性を実現した。各色補正層はそれぞれ負の分光感度領域に感度を有する乳剤層であるが，その層自身では色像形成は行わず，現像時にターゲットとなる層（負の分光感度が必要な層）に対し現像抑制（インターレイヤー効果）を与えることによって，実質的に負の分光感度効果を作り出している（Fig. 10）。

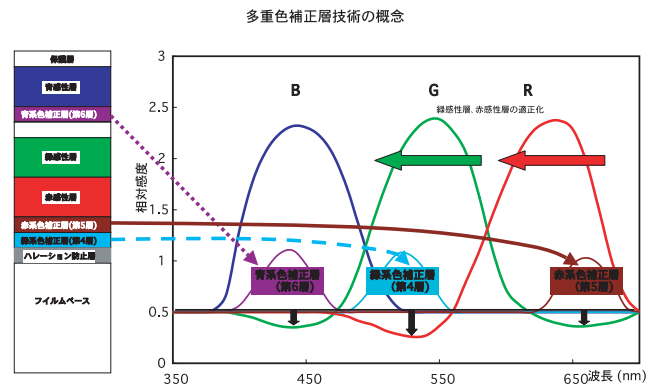



Fig. 10 Concept of the multi color collection layer technology.

③ 多重色補正層技術の効果

多重色補正層技術の効果を，オリジナルとの色相角の差（Velvia100Fで例示）（Fig. 11）および作例により示す。

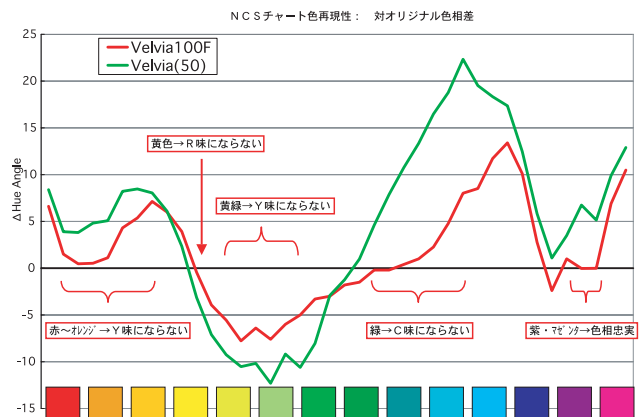



Fig. 11 Δ Hue angle for RVP and RVP F.

以下に多重色補正層技術の効果がわかる撮影例を示す。

撮影例1（photo 3）：蛍光灯下での撮影例

Photo 3 Comparison of light source suitability (under fluorescent lamp).

・緑色に再現されていた蛍光灯下の再現（いわゆる緑かぶり）が，多重色補正層技術の導入により大幅に解消される。これは，主に赤感性層，緑感性層の短波化による。

撮影例2（photo 4）：赤末を含む紫の色再現

Velvia

Velvia 100F

Photo 4　Reproduction of purple that has reflectance in the near infrared.

・赤末反射を持つ紫，モスグリーンの色変わり（いわゆる赤かぶり）が大幅に低減する。これは，主に赤感性層の短波化による。

撮影例3（photo 5）：植物の緑の弁別性

Velvia　　Velvia 100F

Photo 5　Reproduction of a plant green.

・どれもシアンがかって再現されていた植物の緑が，イエローグリーンからシアングリーンまで弁別されるようになる。これは，第4層の効果および赤感性層の短波化による。

作例4（photo 6）：深紅の薔薇の再現

Velvia　　Velvia 100F

Photo 6　Reproduction of a crimson rose.

・従来，同じように再現されていた短波な赤と長波の赤の弁別性が改良され，深紅の薔薇（長波赤）がマゼンタの色乗りが大きく，かつシャドーイングが強い，見た目に近い再現となる。これは，主に第5層と赤感性層の短波化による。

作例5（photo 7）：青の弁別性

Velvia　　Velvia 100F

Photo 7　Reproduction of a blue sky and bluish still-lives.

・従来，青は一様にマゼンタ味が強く再現されていたが，弁別性良化により長波な青である瓶は実物に近いシアン色に，短波な青である青空も実物に近いマゼンタ色に再現される。これは，第6層の効果および緑感性層の短波化による。

3.2.2　Velvia100における彩度強調

Velvia100では赤感層を長波に設計し，夕（朝）焼けに含まれる長波光成分に対する感度を高めることにより，夕映えのピンク～マゼンタ色の空をより美しくすることが可能となった（Fig. 12，photo 8）。さらに，第4の感色層を彩度強調層として利用することで植物の緑もより鮮やかになり，従来のVelvia同等以上の超高彩度イメージカラー再現を実現した。

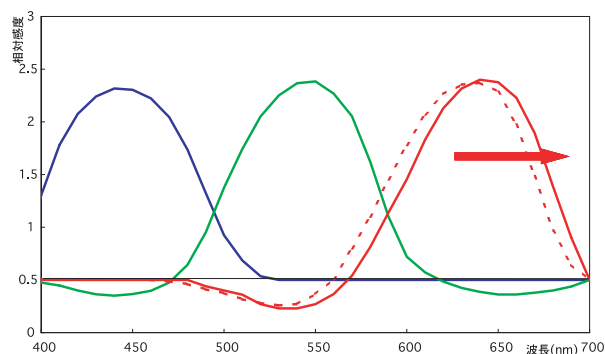



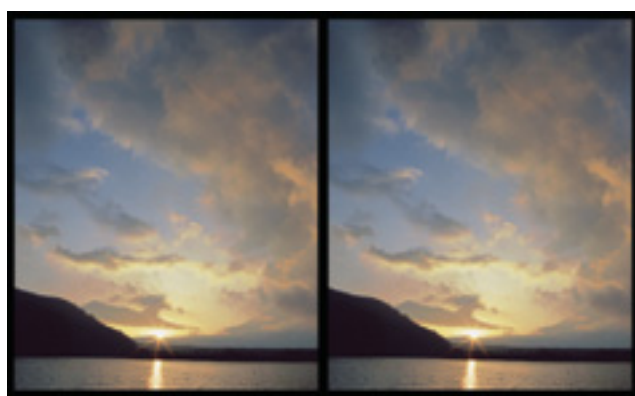
Fig. 12　Spectral sensitivities of Velvia 100.

Velvia 100　　　Velvia 100F

Photo 8　Reproduction of a sunset.

3.2.3　高精細インターレイヤー技術

ポートレート撮影の場合，メリハリの利いた高コントラストの画像よりもハイライトの調子再現に富んだ軟調な階調設計にする必要がある。しかし，単に階調を軟調化するだけでは中～低濃度の肌色にシアンが入り，いわゆる「墨っぽく」なってしまう[10]（Fig. 13）。ASTIA100Fでは階調をより滑らかにした上で，多重色補正層を用いたインターレイヤー効果のより精密なコントロールを行い，ハイライト領域での肌色のマゼンタ，イエロー濃度を増加させ（赤系色補正層によるインターレイヤー効果），また，シアン濃度を低減させた（緑系色補正層によるインターレイヤー効果）。これにより，きわめて滑らかで美しい肌色再現が実現できた（Fig. 14, Photo 9）。

さらに，赤感層の分光感度を短波化し，等色関数に近づけたことにより，血中ヘモグロビンに対する赤感層の感度を下げることができている。この結果，通常の肌は美しく再現しながら，ニキビや鬱血は赤く強調しない（いわゆる「赤肌」になりにくい）肌色再現が可能となった。この特性もつながりのよい肌色再現に寄与している。

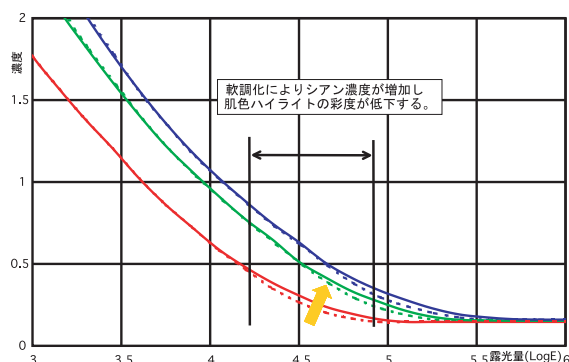



Fig.13　Reduced saturation in skin tone due to contrast lowering.

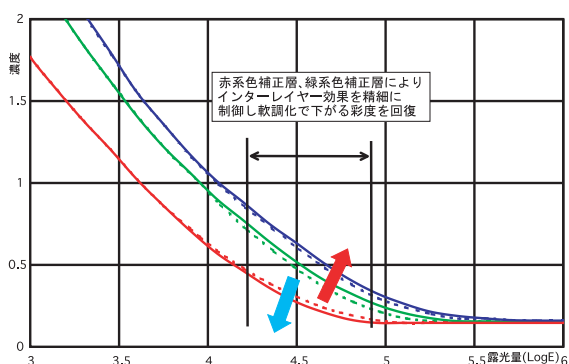



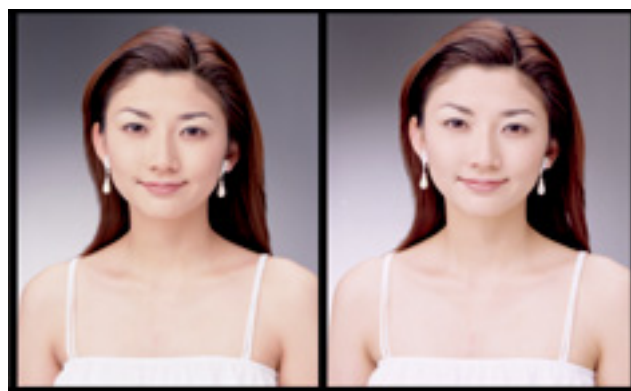
Fig.14　Increased saturation in skin tone by multi color collection layer technology.

ASTIA　　　ASTIA 100F

Photo 9　Skin tone reproductions with ASTIA and ASTIA100F.

3.3　新規乳剤技術

最後に，高い像構造画質を実現した多重構造シグマ粒子技術について説明する。

3.3.1　多層構造シグマ粒子技術

この技術は，初代Velviaのシグマクリスタル技術[1]の発展系であるPROVIA100F/400Fのスーパーファイン・シグマクリスタル技術[11]をもとに，以下の2つの技術を導入し，さらに進歩させたものである。

① 粒子形状の制御：粒子の成長条件を緻密に制御することで平板化度を高め，表面積を増加させることによって一段と光の補足率を向上させた。

② 粒子内部構造の制御：粒子内部に従来からある「高感化層」に加えて，新たに「現像コントロール層」を設け，多重構造とすることで現像の進行速度・均一性を制御して粒状性と増感処理適性を改良した。

①②の結果として，Photo 10のような多重構造粒子が誕生した。

この多重構造シグマクリスタル技術によりVelvia100F/ 100およびASTIA100Fの超微粒子化を実現し，また，いずれのフィルムにおいても高い増感処理適性を実現した。

Photo 10 Multi structured sigma crystal grain.

4. まとめ

新発売のフジクロームVelvia100F/Velvia100，ASTIA100Fは，富士フイルムの技術の粋を集めた新世代のカラーリバーサルフィルムとして，「色再現性」，「像構造画質」，「画像堅牢性」を飛躍的に進歩させたものである。

比較的カラーリバーサルフィルムの弱点であった色相の忠実性を向上し，さらに，デジタル画像とは異なり実体のあるオリジナルポジ画像が得られるというリバーサルの特長を，「アーカイブ的価値」の向上で補強することにより，高品位な画像が必要とされる分野におけるカラーリバーサルフィルムの利点を一段と高められたと考えている。

近頃，デジタルスチルカメラは高画素化により伸長が著しいが，カラーリバーサルフィルムの性能を進歩させ続けることで，「高品位画像」を形成するメディアとしての役割はまだまだ続くものと信じている。

新しいフジクロームの開発により，写真文化の発展に少しでも貢献できれば幸いである。

参考文献

1) 石丸信吾ほか. 超高画質カラーリバーサルフィルムフジクローム「ベルビア」の技術と性能について. 日本写真学会誌. **55** (3), 174 (1992).
2) 首藤定伸ほか. フジクロームASTIA100の開発. FUJIFILM RESEARCH & DEVELOPMENT. No.43, 1 (1998).
3) 竹内潔ほか. 富士写真フイルム (株). 色素形成カプラー, ハロゲン化銀写真感光材料およびアゾメチン色素化合物. 特開2003-173007.2003.
4) 松田直人ほか. 富士写真フイルム (株). ハロゲン化銀カラー写真感光材料. 特開2001-312032. 2001.
5) 鈴木真ほか. 富士写真フイルム (株). シアン画像形成方法及びハロゲン化銀カラー写真感光材料. 特許2684265. 1997.
6) 岡崎賢太郎ほか. 大サイズ高生産性DDCPシステム「Luxel SPEEDPROOF-9000」の開発. FUJIFILM RESEARCH & DEVELOPMENT. No. 48, 55 (2003).
7) 松田直人ほか. 日本写真学会2003年年次大会講演要旨. 87 (2003).
8) Evans, R.M. et al. Principles of Color Photography, J. Wiley and Sons, Inc., New York, 1953.
9) 佐々木登ほか. 日本写真学会, **52** (1), 41 (1989).
10) 首藤定伸ほか. カラーリバーサル系における重層効果の機構と色再現向上への応用. IS&T Annual Conference (1997).
11) 池田秀夫ほか. 超高画質カラーリバーサルフィルム「フジクローム プロビア100F, 400F」の開発. FUJIFILM RESEARCH & DEVELOPMENT. No. 46, 1 (2001).

小型迅速デジタルミニラボ“Frontier 340E”の開発

茂木　文雄＊，田中　克彦＊，高梨　照生＊，山本　尚＊，
小長谷　達也＊，吉田　和昭＊＊，鈴木　真＊＊，中井　泰史＊＊＊

Development of Digital Minilab System "Frontier 340E"

Fumio MOGI*, Katsuhiko TANAKA*, Teruo TAKANASHI*, Takashi YAMAMOTO*,
Tatsuya KONAGAYA*, Kazuaki YOSHIDA**, Makoto SUZUKI**, and Yasufumi NAKAI***

Abstract

The Frontier series of digital minilabs have won a worldwide acclaim for its incomparable print quality achieved by FujiFilm's exclusive laser technology. In 2001, we made small sized fully digital minilab Frontier 330 for the considerable numbers of smaller stores. Making use of Frontier 330's platform, Frontier 340E has evolved to have an enhanced processing capacity (from 650 prints/hr to 900 prints/hr for 3R size) with time-saving efficiency (from 3min. 40sec. to 1min. 40sec. of the dry-to-dry initial print finishing time), and also to a simple & easy operation system. The present evolution has been realized by combining improvements in both hardware and chemical technology, and by simple graphic user interface (GUI). For the above achievement, a new processing system including a submerged wiper-blade component system and a exclusively developed, new set of chemicals CP-49E. We are proud of the high adaptability of Frontier 340E to the specific requirements brought about by the recent digitization of image information due to the rapid prevalence of digital cameras, cell phone cameras, etc.

1. はじめに

当社は，世界初のフルデジタルミニラボ初代Frontierを1996年に発売して以来，レーザー露光技術やデジタル画像処理技術など高品質デジタルミニラボの研究開発を進めてきた。ミニラボ店向けに，各種処理能力のFrontier（以降FRと記載）シリーズ機FR350/370/390[1,2]を順次市場導入し，デジタルプリントによる写真品質の大幅な向上を行った。この間に，デジカメの普及やカメラ付き携帯電話の登場など，市場環境は大きく変化し，広く市場のデジタル化に対応するため，市場で店舗数の多い小規模店舗にも設置できる小型フルデジタルミニラボFR330[3]を2001年に発売し，小型から高処理能力までFRシリーズ4機種をそろえた。

さらに，デジタルメディアプリントは，撮影フィルムの現像処理が不要で，メディアからのプリント処理時間のみであることから，よりプリント処理の迅速化が求められるようになった。

Photo 1 Frontier 340E.

本誌投稿論文（受理2003年9月4日）
＊富士写真フイルム（株）宮台技術開発センター
〒258-8538　神奈川県足柄上郡開成町宮台798
＊Miyanodai Technology Development Center
Fuji Photo Film Co.,Ltd.
Miyanodai, Kaisei-machi, Ashigarakami-gun,
Kanagawa 258-8538, Japan
＊＊富士写真フイルム（株）足柄研究所
〒250-0193　神奈川県南足柄市中沼210
＊＊Ashigara Research Laboratories
Fuji Photo Film Co.,Ltd.
Minamiashigara, Kanagawa 250-0193, Japan
＊＊＊Fuji Photo Film U.S.A., Inc.
555 Taxter Road, Elmsford, NY10523, U.S.A.

FR340Eは，FR330の入出力機一体型のコンパクトなプラットフォームを活用し，FR330とほぼ同じ外観で，新規開発の迅速処理剤フジカラーシンプルイットCP-49Eとプロセッサ迅速処理機器技術により，処理時間を短縮し，処理能力を大幅に向上した。操作性も，GUI（Graphic User Interface）設計により一新したデジタルメディア時代の小型迅速デジタルミニラボである。大幅な性能向上にもかかわらず，FR330とプラットフォームを共通化したことで開発期間を大幅に短縮し，1年後の2002年から市場導入することができ，加速するデジタルメディア対応のニーズに応えることができた。

2. Frontier340Eの基本コンセプトと主な仕様

2.1 FR340Eの基本コンセプト

FR340Eの基本開発コンセプトを以下のように設定した。

① デジカメ時代への変化に対応

→ 迅速/ワンストップサービス

② 複雑な処理が簡単にできることが重要な価値を持つ時代

→ Simple & Easy オペレーション

FR340Eは，FR330の「多機能，超高画質プリント」や「設置面積約1.2m²」というコンパクトサイズを継承するとともに，迅速化と高能力化という「優れた処理能力」と，使い勝手でも「どなたにもわかりやすい画面表示機能」や，各種デジタルメディア対応と優れた拡張性という，「eピクチャービジネスに対応」する革新的な新しい技術を搭載した。

FR340EのEは，Express（迅速），Easy operation（簡単操作），E picture(プリントビジネス拡大)という意味が込められている。

2.2 基本仕様

FR340Eの基本仕様をTable 1にまとめた。

Table 1 Main Specification of Frontier 340E.

項目	内　　容
プリント方式	フルデジタル（入力：エリアＣＣＤ，出力：ＬＤ／ＳＨＧ走査露光）
構成	入出力一体型
画像処理	ハイパーＡＣＣＳ、完全自動傷／ごみ消去機能搭載
拡張性	内蔵ＰＣ又は＋外部ＰＣにてＦ－ＤＩに接続可
ネガキャリア	１３５／ＡＰＳ兼用キャリア
実作業処理能力	１２７㎜幅Ｌサイズ→約９００枚／時
デジカメ処理能力	ＤＩコントローラ使用：１２７㎜幅Ｌサイズ→約７５０枚／時 ＤＩコントローラ非使用：同上→７５０枚／時
処理時間（Dry to Dry）	約１分４０秒
ケミカル供給方法	シンプルイット方式
使用ケミカル	ＣＰ－４９Ｅ
使用ペーパー	FUJICOLOR EVER-BEAUTY PAPER for LASER
最大プリントサイズ	８×１２（W六ツ）、Ａ４
フィルムサイズ／種	１１０、１３５Ｆ&Ｈ、ＡＰＳ、１２０、２２０／ネガ、ＲＶ
床投影面積	約１．２㎡

また，FR340EとFR330との仕様の違いをTable 2にまとめた。

Table 2 Technical Advantages of Frontier 340E.

項目	Frontier340E	Frontier330
処理能力 　プリント能力向上	L：横900枚，縦670枚　（毎時） 4R：横800枚，縦570枚	L：横650枚，縦480枚　（毎時） 4R：横570枚，縦410枚
プリント時間短縮	Dry to Dry：１分４０秒（100秒）	Dry to Dry：３分４０秒（220秒）
画像処理速度向上	画像処理DSP基板６枚	画像処理DSP基板４枚
	CPUクロック：1.2GHz メモリークロック：100MHz メモリー：512MB	CPUクロック：566MHz メモリークロック：66MHz メモリー：384MB
操作性改善	Easy & Simple オペレーション機能（GUI搭載）	従来フロンティア操作仕様
ﾘﾊﾞｰｻﾙﾌｨﾙﾑの1ch性向上	R光LEDの波長を15㎚短波側へシフト	
ソーター件数増加	積み重ね方式採用（平積み併用） 縦L：５件，4R：５件，A4：２件 横L：８件，4R：７件，A4：２件	平積み方式 縦L：３件，4R：３件，A4：１件 横L：４件，4R：４件，A4：１件
濃度計	AD200（新濃度計）	AD100

基本構成をFig. 1に示す。入力部，プリンター部，プロセッサ部のレイアウトはFR330のプラットフォームを流用しており，基本構成はFR330と同じである。しかしながら，Table 2で示したように，処理能力約4割アップとDry to Dry時間の大幅短縮，Easy & Simple オペレーション機能など，ハードからソフトまで数多くの新しい技術を搭載した。特に，プロセッサ部は新しく開発した迅速処理剤CP-49Eに対応する新規の水洗部液中ブレード構造を採用し，処理槽から処理ラックまで全面的に新規設計を行った。補充部は，フロンティアシリーズで好評を得ているカートリッジワンタッチ装填のフジカラーシンプルイットケミカル方式を迅速処理剤でも採用した。FR330の優れた部分を継承しつつ新規技術を投入し，大幅な機能向上を図っている。

FR340Eの基本コンセプトを支える新規技術について，入力部/画像処理部，プリンター部，プロセッサ部，ソフトウェア技術，迅速処理剤技術について順に解説する。

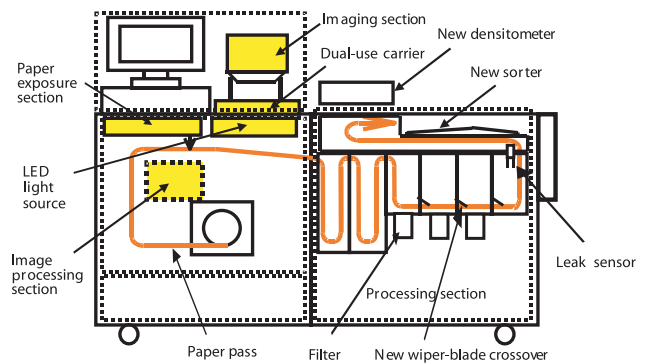



Fig. 1 Schematic drawing of frontier 340E.

3. 入力部/画像処理部

入力部は，FR330で好評であった135/APS兼用化キャリアや消費電力の小さいLED撮像光源を流用した。画像処理部も，FR330から標準搭載した自動傷消し・ゴミ消し機能などを継承した。

3.1　新 LED 光源

FR330に対して，リバーサルフィルム1チャンネル性能向上のために，RのLEDを変更した。FR340のRのLEDは，FR330のRに比べて15nm程度短波長にしている。Fig. 2とFig. 3はそれぞれ当社のリバーサルフィルムRDP3とE100Sの分光透過率とLED波長を示している。FR330のRの波長領域ではRDP3の分光透過率が急激に変化しており，E100Sの分光透過率と比べて大きな差がある。しかし，FR340のRの波長領域ではRDP3とE100Sで分光透過率に差があまりない。同様に，他のリバーサルフィルムでもFR340のRの波長領域で分光透過率に差が少なく，読取濃度差を小さくすることができて1チャンネル性能を向上させることが可能となった。

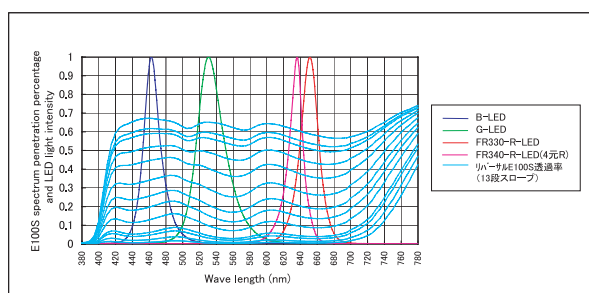



Fig. 2　E100S spectrum penetration percentage and LED light intensity.

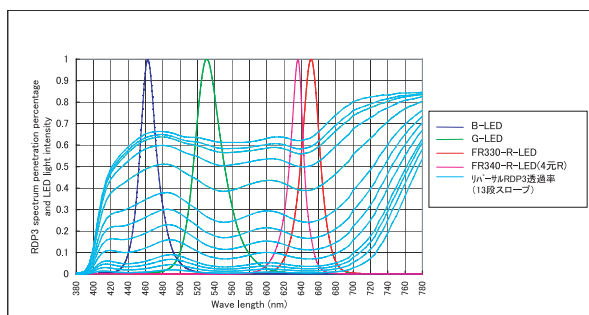



Fig. 3　RDP3 spectrum penetration percentage and LED light intensity.

3.2　マニュアルキャリア

FR340Eのオートキャリアは，135/APS兼用化方式のF330と同一キャリアを採用したが，マニュアルキャリアでは，フィルムプレスの保持機構を新規追加し，1コマフィルムをセットする際の操作性を改善した。

4.　プリンター部

4.1　搬出部の速度アップと搬送シーケンス

FR330に対して，FR340Eはプロセッサ部では搬送速度を20mm/secから28mm/secに速くしている。これに対応してプリンター部搬出部の速度アップと搬送シーケンスを見直すことにより，ペーパー搬送サイクルタイムの短縮を図り，プロセッサ能力をフルに発揮できるようにした。

高速処理化に対応するため，エレキハードも変更を行った。全体制御を司るPCについては，より高能力品を採用し，サイクルタイムに大きく影響を与える画像処理については，画像処理を行うDSP基板を増設することで対応した。画像処理のマザーボード自体も改良を加えたが，FR330開発時より，将来の拡張性を考慮して画像処理部のマザーボードに余裕を持たせた構造としてあったため，DSP基板をマザーボードに差し込むことで容易に増設が可能であった。

4.2　濃度計

新規に濃度計AD200を開発し，同時にキャリブレーションパターンも変更した。これにより，セットアップ時のキャリブレーションプリント測定時間を，従来の100秒から半分以下に短縮することができた。

5.　プロセッサ部

5.1　迅速処理技術

迅速処理は処理液温度が高い（従来処方では，CP-48S　P1：38.5℃，P2～PS：38℃，迅速処方ではCP-49E　P1：45.0℃，P2～PS：40℃）ため，処理槽に貯留される処理液が空気酸化や熱分解の影響を受けやすく劣化しやすい。このため，迅速処理のプロセッサでは処理液ができるだけ空気に触れないように処理槽の開口面積を低減し，短時間に貯留された処理液が入れ替わるように処理槽の容積を小さくすることが求められる。この問題を解決するための方法として，液中クロスオーバー技術を開発し，世界で初めてFR340Eに搭載した。

プリンターでレーザー露光されてプロセッサに送られたカラーペーパーは，現像槽，漂白定着槽を経て水洗処理工程に送られる。感光材料の水洗処理工程は，水洗効率を高めるために，一般的に3槽ないしは4槽構造の多段カスケード方式を採用している。最初の水洗槽に送られたカラーペーパーは，新鮮な補充液が入ってくる処理下流の槽に向かって次々と槽間を渡って搬送される。液中クロスオーバー技術は，異なる処理液濃度の処理槽間を液中ブレードで仕切り，カラーペーパーが一端液外に出ることなく処理槽間を通過する技術である。カラーペーパーはまったく空中に露出することなく，多段カスケード構造部分を通過することができる。この技術により，感光材料が空気に触れる機会が少なくなるとともに，処理液の開口面積と処理液容量を低減することができる。処理温度が高く，活性の高い処理処方でも従来並の処理液安定性を確保し，優れた閑散処理性能を得ることができた。これまで処理槽間の空中時間は処理時間のロスになっていたが，まったく空中を経由しないため，さらに処理時間を短縮することができた。従来方式の多段カスケード構造と，液中クロスオーバー技術による多段カスケード構造をFig. 4に示した。

液中ブレードによる液中クロスオーバーは，従来の空中ターンによるクロスオーバーと比べて搬送負荷抵抗が小さく，搬送信頼性が高いことが確認できた。

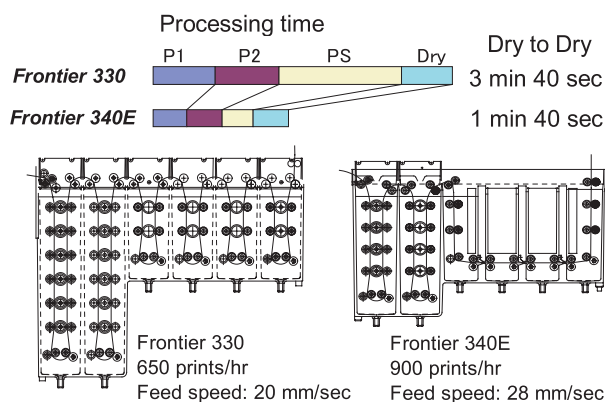



Fig. 4　Comparison conventional paper processor Frontier 330,and new paper processor Frontier 340E. Improved initial-print dry-to-dry.

Fig.5にFR330の従来のクロスオーバー構造と，FR340Eの液中ブレードによる構造を示した。図中の数字が搬送負荷抵抗である。液中ブレード面に膨潤したカラーペーパーの乳剤面が通過する液中ブレード構造は，通過するカラーペーパーとブレード先端部との間に流体潤滑効果による境界層が形成され，カラーペーパーとブレードは水膜を介して接触することがわかった。このため，ブレードの摩耗やカラーペーパーにスリ傷は生じず，良好なスクイズとシール性能を維持できることが確認できた。

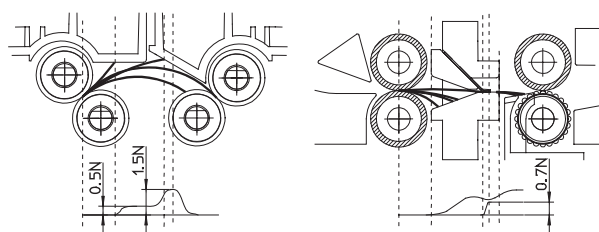



Fig.5　Crossover structure.

FR340Eの水洗処理工程（Fig. 6のPS1～PS4）は，処理槽間を前述の液中ブレード構造で仕切った多段カスケード構造になっている。万一，この3カ所のブレードのいずれかが破損した時には，PS4槽の処理液濃度が上昇することになる。この場合にも，FR340EはPS4槽に装備された新開発のリークセンサによって濃度変化を検出し，異常を早期に検出できるようになっている。PS1～PS3槽の水洗処理槽は，処理液が処理槽の上から下へと循環するダウンフロー方式になっており，処理槽底部に装備されたプリーツフィルターによって20数μm以上の異物を除去し，従来機に対して数十倍のクリーン度でカラーペーパーの汚れや傷の発生を防止し，処理品質の向上を図っている。

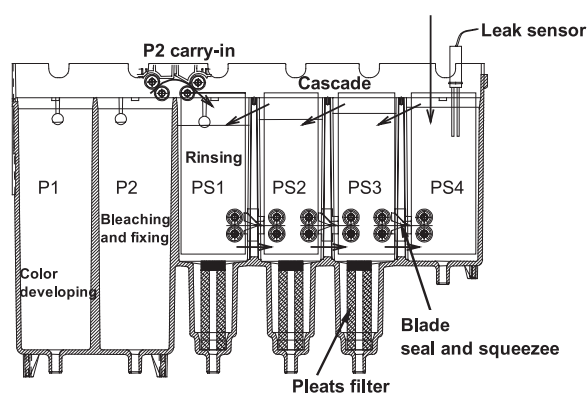



Fig. 6　New paper processing tank.

5.2　高能力乾燥部/集積部

乾燥部はFR330と同じスペースで，約1.4倍の乾燥能力を実現する必要があった。FR330の乾燥は温風を吹き付ける対流によるものであったが，FR340Eでは対流に加えて輻射も利用し，乾燥効率を向上することにした。カラーペーパーに温風を吹き付けるノズルを，黒色に塗装した熱板ノズルとし，温風＋輻射熱で，FR330と同じ乾燥ヒーター容量にて乾燥能力の4割増を実現することができた。

次に，集積部は，乾燥部と同様にFR330と同じスペースで，より多くの件数の仕上がりプリントを集積できるソーターが望まれていた。そこで，Photo 2に示すように独自の積み重ね方式を開発し，安価な方法でTable 2に示したようにソート件数を増やせるようにした。

Photo 2　Sorter of Frontier 340E.

6.　ソフトウェア技術

デジタルイメージングによる高付加価値サービスの発展に伴い，操作が非常に複雑になっている。このため，アルバイトでも熟練者でも使いやすいことをコンセプトとしたソフト開発を行った。具体的には，ミニラボ店ユーザにおけるヒト・モノ・情報の流れを，ワークフロー分析に基づいて本体システムのGUI設計を一新し，初心者から熟練者まで幅広いユーザを対象にしたユーザビリティ評価によって検証した。この施策によって「導入時・稼動時における生産性の向上」

と「市場サポート内容のレベルアップ」を実現した。以下，“Easy & Simple”を軸に新GUIの詳細内容を解説する。

6.1 Easy オペレーション

FR340の“Easy オペレーション”は以下の3点を特徴としている。

a) オペレータが見ただけで理解できる“アイコン化”
b) 使う目的のものを見つけやすい“適正な機能分類”
c) 画面遷移に従って手順どおり操作すれば達成できる“オンスクリーン操作説明”

サービス選択画面は，FR330に代表される従来機ではプルダウンメニューの階層をたどってサービス設定を変更していた（Fig. 7）。これに対して，FR340Eではミニラボ店での実際の使われ方に基づき，注文設定機能をプリント作業画面から独立してメインメニューの項目を併せて再構成した（Fig. 8）。そして，この画面上に存在する大型ボタンの押下によってサービスを切り替えることとした。この際，一目でサービス内容がわかるようにアイコンデザインを工夫した。

また，従来機の作業指示画面は文字情報のみの内容説明に留まっており，一連の作業の中でどの位置にいるのかも不明瞭であった。FR340EではFig.9のように作業内容をイラストにて説明し，取扱説明書を確認することなく作業を進められるようにした。さらに，全作業内容も併せて表示することで次の作業を明示するとともに，前段の点検作業をスキップする操作も可能とした。

Fig.7 Service selection on Frontier 330 (Printing screen).

Fig.8 Service selection on Frontier 340E (Sub main screen).

Fig.9 Screen of the pre-operational checks on Frontier 340E.

6.2 Simple オペレーション

“Simple オペレーション”としては次の3項目を特徴としている。

a) 確認すべきことが画面に大きく明示され，誤操作しにくい“正確性”
b) 視線移動や操作導線を短縮した“高生産性”
c) よく使う操作をワンクリック設定できる“操作のカスタマイズ”

Fig. 10に示すように，注文情報として設定・確認すべき項目をアイコンで図示するとともに，その配置も適切にカテゴライズして操作手順どおりに並べた。また，設定不要な項目を薄色表示とし，通常のプリント作業では使用頻度の低い設定項目は別のカテゴリ（Fig. 10の「処理設定1」のタブ）に配置するなど，表示項目を最適化して視認性を向上した。

プリントサイズ変更はミニラボ店で頻繁に行う操作の1つである。Fig. 11に示すように，従来機では3回の操作が必要であったのに対し，FR340Eでは1アクションで操作が完結するようにした。これは新規に搭載したファンクションキーへのメニュー割り当て機能を利用した。これにより，頻度の高い操作を1キーで呼び出すことを可能にするとともに，ミニラボ店ごとにカスタマイズすることも可能とした。

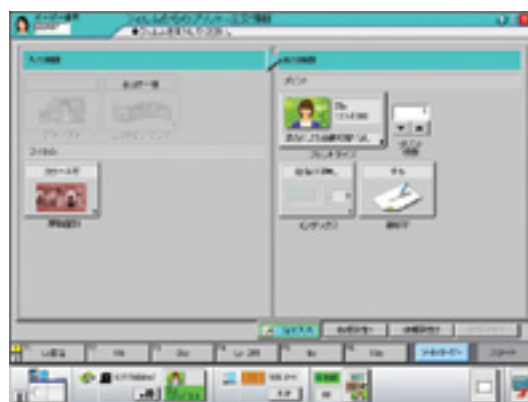



Fig.10 Screen of the order entry on Frontier 340E.

Fig.11　Print size changing operation on the previous model and Frontier 340E.

7.　迅速処理剤技術

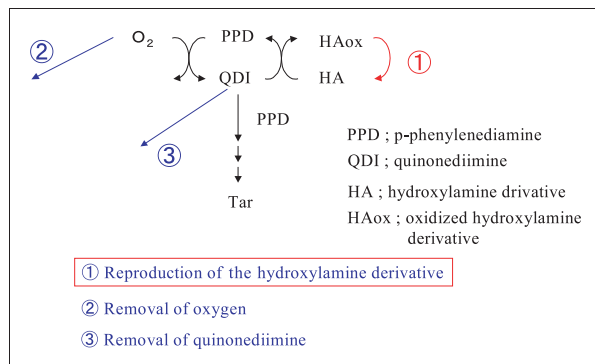
FR340E 用に新規迅速処理剤 CP-49E を開発した。CP-49E は，高温迅速処理での処理液の安定化およびリンス工程の迅速化のために下記基幹技術を導入し，Dry to Dry 1 分 40 秒の迅速化を達成した。現用処理 CP-48S の Dry to Dry 3 分 40 秒に対して大幅な処理時間短縮を実現した。

① 発色現像液安定化技術：タール発生防止剤の導入
② 漂白定着液，リンス液安定化技術：硫化防止剤の導入
③ 残色低減技術：2 種の新規残色低減剤の導入

7.1　発色現像液の安定化技術

発色現像工程は，処理温度を上げ，現像主薬濃度を増加することで処理時間を短縮した。しかし，現像液の安定性が悪化し，閑散処理において現像主薬劣化によりタール量が増加し，白地や処理タンク汚れが増加する問題があった。そこで，新たにスルフィン酸誘導体によるタール発生防止技術を導入してこの問題を解決し，発色現像工程の迅速化を実現した。

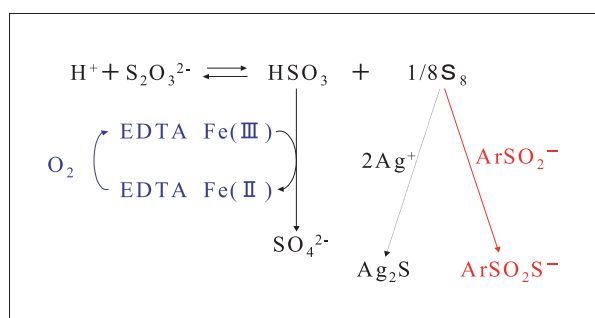
スルフィン酸誘導体を導入することで，経時に伴うタール発生量を 1/2 に低減することが可能となった。また，現像主薬の経時劣化を 1/2 に低減し，保恒剤であるヒドロキシルアミン誘導体の経時劣化を 2/3 に低減し，発色現像液の安定性を大幅に向上することが可能となった。

Scheme 1 にスルフィン酸誘導体によるタール発生防止の推定機構を示す。現像主薬（PPD）は空気酸化により酸化体（QD Ｉ）になり，保恒剤であるヒドロキシルアミン誘導体（HA）に還元されて現像主薬（PPD）が再生される。保恒剤で戻しきれなかった酸化体（QD I）は現像主薬（PPD）と反応し，ポリマー化してタール汚れとなることが知られている。スルフィン酸誘導体のタール発生防止作用として，①保恒剤であるヒドロキシルアミン誘導体の再生，②溶存酸素の低減，③現像主薬酸化体であるキノンジイミンの低減が考えられる。発色現像液経時において，スルフィン酸誘導体の減少量と同量の酸化体であるスルホン酸誘導体が生成していること，スルフィン酸誘導体単独では現像主薬の保恒作用はないことから，タール発生防止作用として①の保恒剤の再生が有力である。

Scheme 1　Proposed mechanisms of tar reduction with a sulfinic acid derivative.

7.2　漂白定着液，リンス液の安定化技術

漂白定着工程は，pH を下げ，温度を上げることで処理時間を短縮した。しかし，漂白定着液および漂白定着液が希釈されたリンス液の安定性が悪化し，閑散処理において定着剤であるチオ硫酸の分解に起因した白地への悪化や処理タンクの硫化汚れが発生する問題があった。そこで，スルフィン酸誘導体による硫化防止技術[4] を導入してこの問題を解決し，漂白定着工程の迅速化を実現した。

スルフィン酸誘導体を導入することで，硫化発生までの経時期間を 3 倍に延ばすことができ，漂白定着液およびリンス液の安定性を大幅に向上することが可能となった。

Scheme 2 にスルフィン酸誘導体による硫化防止機構を示す。定着剤であるチオ硫酸は，保恒剤である亜硫酸が無くなると硫黄を遊離し，硫化銀を生成することが知られている。スルフィン酸誘導体は，この遊離した硫黄と反応してチオスルホン酸誘導体を生成することで硫化反応を防止している。

Scheme 2　Reduction of sulfur formation with the sulfinic acid derivative.

7.3　残色低減技術

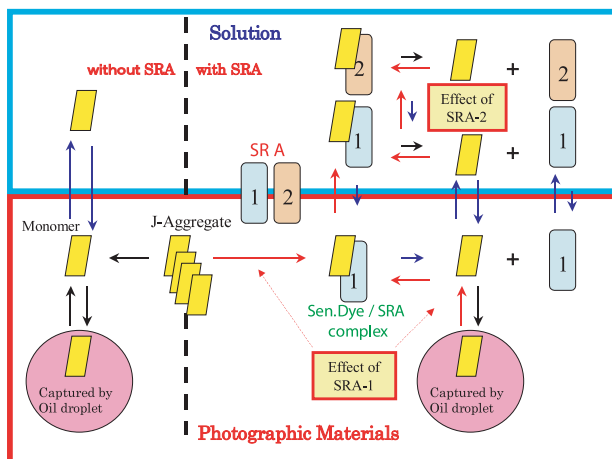
リンス工程の処理時間を大幅に短縮すると，カラーペーパーの白地が悪化する問題があった。この主要因は，カラーペーパー乳剤膜中の増感色素の残留量が増加し，白地がイエローおよび/またはマゼンタに着色することに起因する。そこで，下記 2 種の機能の異なる新規残色低減剤を開発してこの問題を解決し，リンス工

程の大幅な時間短縮を実現した。

残色低減剤－1：従来の残色低減剤と同様のビストリアジニルジアミノスチルベン誘導体に特定の親水性置換基を導入した化合物であり，カラーペーパー膜中の増感色素モノマーを処理液中へ洗い出す効果に優れる。

残色低減剤－2：新規骨格の化合物であり，カラーペーパー膜中から洗い出されて処理液中に蓄積した増感色素がカラーペーパーに再付着することを抑制する効果に優れる。

上記2種の残色低減剤を併用することで，従来技術では洗い出せなかった発色現像液，漂白定着液においても増感色素を洗い出し，かつリンス液中に蓄積した増感色素の再付着を低減することが可能となり，従来のリンス液処理時間を1/3に短縮することが可能となった。

Scheme 3に新規残色低減剤の作用機構の概要を示す。残色低減剤が無い場合，感光材料中で増感色素のJ会合体が溶解してモノマーとなっても，油滴中に取り込まれて洗い出しが遅れる。残色低減剤－1は，増感色素とコンプレックスを形成してJ会合体の溶解を促進し，さらに油滴中の増感色素を捕捉して処理液中への洗い出しを促進していると考えている。洗い出された増感色素は連続処理に伴って処理液中に蓄積し，感光材料に再付着する。残色低減剤－2は，この感光材料への再付着を防止することで残色を低減すると考えている。

Scheme 3　Role of the new stain reducing agents.

8.　まとめ

デジタルで実現する超高画質プリントのフロンティアシリーズに，デジタルメディア時代の高付加価値サービスを，簡単操作でスピーディーに提供できる小型迅速デジタルミニラボが加わった。定評あるフロンティアシリーズに，迅速処理システムとSimple ＆ Easyオペレーション機能が新たに追加され，パワーアップした次世代機として市場ニーズを捉えて急速に普及している。

飛躍した小型高能力化と処理時間の短縮は，迅速処理剤技術と機器プロセッサ技術のシステム設計によって初めて実現することができる複合技術であり，ここで紹介したように，メカトロニクス，ソフトウェア，ケミストリーなど，多くの分野の統合技術によって製品化することができた。さらに価値あるソリューションを提供するシステム商品の研究を進めていきたい。本機が，デジカメなどのデジタルソースからの銀塩プリントの普及や高付加価値サービス環境の構築に貢献できると確信する。

参考文献

1) 小澤良夫他. デジタルミニラボFrontier350/370の開発. 富士フイルム研究報告. No.45, 35-41 (2000).
2) 山本尚他. デジタルミニラボFrontier390の開発. 富士フイルム研究報告. No.47, 24-30 (2002).
3) 鈴木賢治他. 小型デジタルミニラボ“Frontier330”の開発. 富士フイルム研究報告. No.48, 15-21 (2003).
4) 吉川将, 佐々木博友, 市川真一, 小島哲郎. 漂泊定着用硫化防止剤としてのスルフィン酸誘導体の開発. 日本写真学会誌. **62** (1), 44-49 (1999).

ブルー導波路SHGレーザの開発

羽鳥　正美*，三浦　栄朗*，鶴間　功*，園田　慎一郎*

Development of Blue Waveguide SHG (Second Harmonic Generation) Laser

Masami HATORI*, Hideo MIURA*,
Isao TURUMA*, and Shinichiro SONODA*

Abstract

We report a newly developed blue waveguide SHG (Second Harmonic Generation) laser. The SHG device installed in our laser, which is characterized by preiodically inverted domains provided on a 3° off X-cut $LiNbO_3$ (LN) substrate, have achieved an SHG efficiency 10 times higher than that with an X-cut LN substrate. The laser consists of an SHG device and a laser diode (LD) butt coupled with each other, and an external wavelength-locking optical system. RF drive operation, the long external cavity and the 5° angle-cut output edge of the SHG device have achieved a smooth output characteristic. Totally, the blue SHG laser have realized an output power of 1 mW at 474 nm wavelength and a long life with a low cost. By using the blue SHG laser, the new digital photo-printing systems “Frontier 330/340” achieved an extreme compactness and a low cost.

1. はじめに

富士写真フイルム（株）は，写真のフルデジタル化を目的として1996年に世界に先駆けてフルデジタルミニラボ「Frontier」を発売した。これは，デジカメやCCD入力により取り込んだ銀塩写真ネガフィルムからのデジタル画像情報などを，自由にあるいは目的の画像に加工し，青，緑，赤色の3原色のレーザ光源によるレーザ走査露光により，カラーペーパーにプリントするものである。レーザ走査露光法によるデジタルカラープリントは，高画質，高品質な画像を記録できる方式として，現在，写真市場において受け入れられ，マーケットへの導入・普及が急速に拡大している。

写真画質プリントの「Frontier」レーザ走査露光に十分な高品位，小型，長寿命の青，緑レーザ光源は，これまで広く汎用に実用化されていなかったため，当社独自にこれらのキーデバイス開発を行いミニラボシステムの独自性，差別性を出してきた。Frontier350, 370, 390システム搭載では，青，緑レーザ光源は，固体レーザを発振させ，その赤外光を半分の波長にする内部共振器型青，緑SHG (Second Harmonic Generation) レーザ（以下，共振器SHGレーザと呼ぶ）を実現してきた。

デジタルミニラボの導入は，当初，処理数が多く性能優先の高速タイプから進められてきたが，導入が一巡した現在，マーケット規模が多いコンパクト，低価格のミニラボへと市場のニーズが移ってきている。そこで，キーデバイスであるレーザ光源においても，その要望に向け，従来の共振器型から，主に低価格化を目的とした，赤外光を直接半分の波長にする第二高調波発生方式の次世代導波路SHGレーザの研究開発を進めてきた。

本報告では，ブルー導波路SHGレーザを実現するために構築した高SHG効率オフ基板周期反転LN作成技術，高安定外部波長ロックのキー技術，およびブルー導波路SHGレーザ特性について述べる。

2. 導波路と共振器の比較

共振器SHGレーザは，基本波をレーザ発振させるための高価なレーザ結晶と，共振器内で低光ロス＆高機能にするための高精度な光学薄膜による光学部品およびメカ部品を主要構成としているため，極端な低コスト化は困難である。一方，半導体レーザ (Laser Diode : LD) 光を直接変換する導波路SHGレーザは，レーザ結晶が不要で，かつ高精度な光学薄膜による光学部品やメカ部品が不要なため，低価格化が図り易い構成である。

本誌投稿論文（受理2003年9月30日）
＊富士写真フイルム（株）宮台技術開発センター
〒258-8538　神奈川県足柄上郡開成町宮台798
＊Miyanodai Technology Development Center
Fuji Photo Film Co., Ltd.
Miyanodai, Kaisei-machi, Ashigarakami-gun,
Kanagawa 258-8538, Japan

Table 1は，共振器SHGレーザと導波路SHGレーザの特徴についての比較である。以下，その詳細について述べる。

Table 1 Characteristics of a Waveguide and Diode-pumped Intracavity SHG Lasers.

項目	導波路	共振器
レーザ結晶	なし	あり
波長変換	導波路直接変換	バルク共振器
光学部品コート仕様	短一波長	主に多波長
メカ部品精度	普通	高い
LD 横モード	シングルモード	マルチモード
SHG 出力	数～数10mW	数 mW～数 W
波長ロック	必要	不要

共振器SHGレーザは，基本波レーザをYAG，YVO_4のレーザ結晶により得るため，レーザ結晶励起用LDが必要となる。このLDは，横モードがマルチモードのブロードエリアを用いるため，モード変動によるノイズが発生し，光源の光量安定性に悪影響を及ぼす。共振器SHGレーザで高画質プリントを実現するためには，これらモード変動によるノイズをきわめて低く抑えた特性が必要である。光学部品のコートは，たとえば，青レーザでは，少なくとも励起LDの波長808nm，レーザ結晶発振波長946nm，青レーザの473nmについて，3波長コート設計となるため，製造コストアップが避けられない。構造上では，共振器SHGレーザはサブミクロンレベルの共振器長変動による縦モードホップノイズ発生を抑制したエタロンや温調の機構が必要で，そのため，メカ部品は高精度品が使われることからコストアップ要因となる。

一方，導波路SHGレーザはLDからの直接変換方式であるため，共振器SHGレーザのようなレーザ結晶が不要で，部品代分の低コスト化ができる。さらに，30mWクラスの低出力設計のLDは，開発が容易で負荷が小さい。しかし，その代わりに，導波路SHGレーザは，レーザ結晶の発振ラインと同程度で安定な0.1nmレベルの波長制御構造の波長ロック光学系が必要となる。光学部品のコートは単層コートレベルで，メカ部品精度も汎用の品質で十分なため，低コスト化し易い。導波路SHGレーザは導波路径が数μmと小さいため，高いパワー密度となり，高SHG変換効率構造であることも特徴の一つである。

3. LD-導波路SHGデバイス直接結合構造のオフカットLNによるSHG高効率化

3.1 LD-導波路SHGデバイス直接結合構造

従来より，LN，$LiTaO_3$ (LT) 基板を用いた周期反転ドメイン構造による擬似位相整合導波路SHGデバイス（以下，導波路SHGデバイスと呼ぶ）の研究が盛んに行われている[1]。Fig. 1に本デバイスの構成図を示す。これは，入力レーザ光とその半分の波長のレーザ光との位相速度を一致させるため，一軸結晶のLN,LTの分極軸を位相整合の周期で180度逆向きに形成した周期反転ドメイン構造と，同一表面上に導波路とを形成し，基本波である赤外光をその導波路に入力させると，ブルー光である波長変換波の変換効率が非常に高くなり得る方式である。

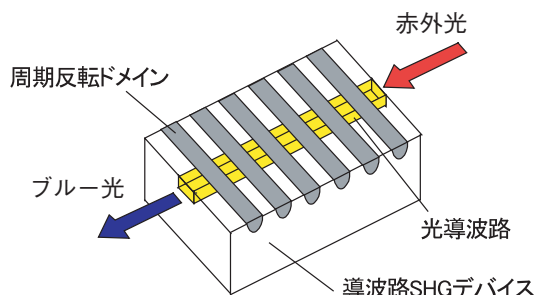



Fig. 1 Schematic waveguide SHG device based on periodical domain inversion.

従来，ZカットLN基板にプロトン交換法による導波路を形成した導波路SHGデバイスは，周期反転が基板表面から深く形成でき，そのため，導波光と周期反転との空間的な重なり積分が高いことから，実用的な高SHG変換効率と高出力光量が得られている[1]。しかし，この結晶方位では，TMモードの導波路SHGデバイスとTEモードのLD光 との偏光方向が不一致となるため，小型で高結合効率のFig. 2のようなLDと導波路SHGデバイスとの直接結合は実現困難であった。

他方，LDと導波路SHGデバイスとの直接結合による小型化をねらったTEモードのX (Y) カットLN，NT基板による導波路SHGデバイスが検討された。ところが，これは， LD光と導波路SHGデバイスとのモードが一致しているが，周期反転ドメインの深さが浅いため高効率なSHG変換効率が得られず，直接結合と周期反転作成技術との両立が困難であった[2), 3)]。

そこで，われわれは，LDと導波路SHGデバイスの高効率な直接結合が可能で，かつ深い反転形成による高SHG変換効率の構造と性能が両立する導波路SHGデバイスの研究を進めた。

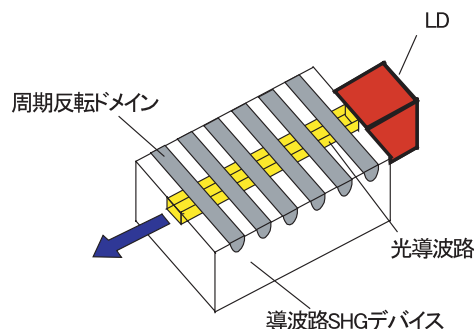



Fig. 2 Schematic butt coupling structure of a LD and a waveguide SHG device.

3.2 オフLN基板による深い周期反転ドメインの形成

導波路SHGデバイスでの代表的な反転形成法は，直接電場印加[4]，プロトン交換アニール法[5]がこれまで試みられてきたが，実用化されたものはない。われわれは，導波路SHGデバイスが表面デバイスである点から，直接電場印加法がLN基板の導波路表面上への高電圧印加の制御性が高く，高品質な形成が可能ではないかと考え，本方法に注目し研究を進めた。

反転ドメイン形成は，+Zから-Z軸の方位にマイナス数KV/mmの高電圧を印加すると，電圧印加した部分にのみ180度逆向きに分極した均一な反転が形成される。Fig. 2 (a)の構成にあるように，周期状の電極とベタ電極をY (X) カット基板表面に形成し，電極間に電圧を印加すると，印加部分のみ周期分極反転が形成できる。しかし，この場合の反転深さは1μm程度で（Fig. 3），目標より浅いため，SHG変換効率が不足する。

その浅い理由は，反転の形成がZ軸方向に沿って進むことと，電界が電極先端であるLN基板表面近傍のZ軸方位に集中しているため，基板深さ方向への広がりが小さいからと推定した。

(a) X（Y）カットLN基板による周期反転ドメイン形成

(b) オフカットLN基板による周期反転ドメイン形成

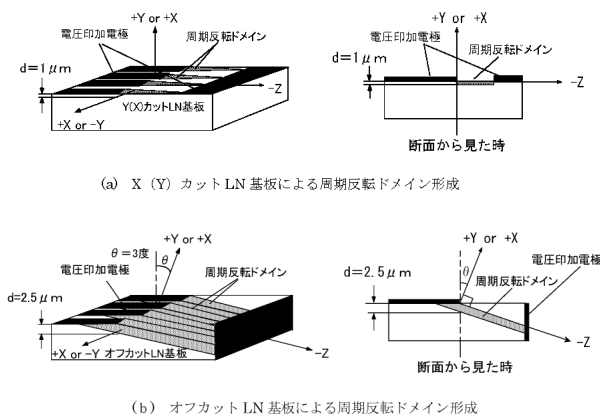



Fig. 3　(a) Schematic perspective and (b) sideviews of the domain structure formed by electric field application to the periodical electrodes.

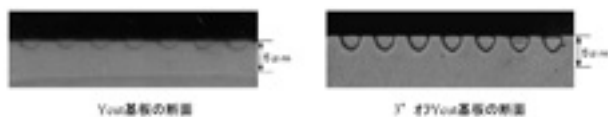



Fig. 4　Cross section of the periodical domain inversion structure on a Y-cut (θ =0°) and 3° off Y-cut substrates (θ =3°) .

この考察をもとに，われわれは検討を進めた結果，Fig. 3 (b) にあるようなX (Y) カットLN基板をY (X) 軸を回転軸に傾けたオフカット基板を用いると，反転の成長がZ方向に平行に進行する点と，櫛電極がLNのZ軸方位に対して傾いているため，ベタ電極に対して周期電極先端より根元奥の方まで有効に電圧が働き，基板表面より深さ方向に反転が広がるのではと推定した。

これらの考察により，X軸を回転軸に3°傾けた3°オフYカット基板を用いて，実際に反転形成を行った結果，Fig. 4にあるような反転深さが導波路深さに匹敵する2.5μm（Yカットの2.5倍）が形成できることが判った。この結果より，われわれは，オフ基板に対して電界印加法により電圧印加を行うと，深い反転が形成できることを初めて見出すことに成功した。

3.3 オフカットLN基板による高SHG効率特性

上記オフ基板により深い反転ができることに成功し，本基板を用いたSHG特性の実証を行った。3°オフカット基板にプロトン交換導波路，反転長8mmを形成し，SHG効率を調べた結果，基本波パワーが30～50mWでSHG変換効率が300％/Wcm²（Yカットの5倍），約1mWの高いSHG出力が得られ，導波路SHGデバイスにおいても本方法の性能確認を実証することに成功し，その裏付けを得ることができた[6), 7)]。この時の得られたSHG出力特性をFig. 5に示す。

その後，これらの良好な結果から本方法は社外においても広く認知され，現在，本技術が他の研究機関で利用されるまでになった。

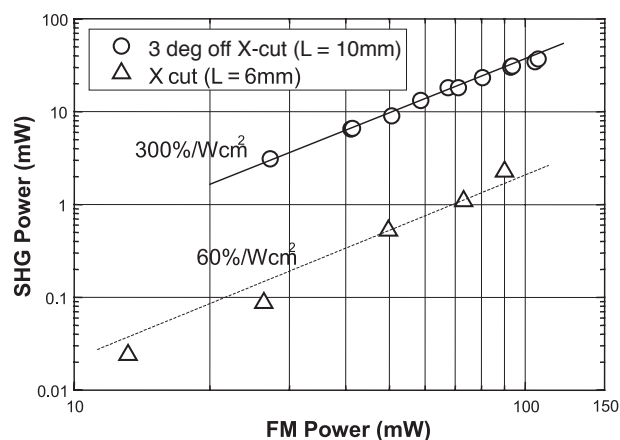



Fig. 5　SHG conversion efficiency of waveguide SHG device on X-cut and 3° off X-cut substrates.

4. 導波路SHGデバイスとLDとの直接結合

3章で述べたオフカット基板による導波路SHGデバイスにより，Fig. 2のようなLD-導波路SHGデバイスユニットの作製を試み，初めて異種材料同士の導波路間結合で高効率な結合特性を得ることに成功した。調芯は導波路サイズが3 μm程度であることから0.1 μmレベルの高精度が必要である。固定には量産性に向いているUV接着剤を用いた固定技術を開発した。LDのNFP（Near Field Pattern：近視野像）サイズが約1×3 μm，導波路SHGデバイスが3×6 μmの時，導波路伝播損失を含めて最大直接結合効率60％が得られた。本ユニットは，固定後の動作環境温度試験（5～45℃）でも結合ズレなどの問題が無いことを確認し，また，保存環境温度（-25～70℃）に対する位置ズレ，復元性の保証も確認できた。

5. 外部波長ロックによる波長安定化

LD発振波長が数nmの範囲で変動するのに対して，導波路SHGデバイスの半値波長範囲が約0.06nmと非常に狭いため，高出力で安定なSHG光を得るには，導波路SHGデバイスの位相整合帯域内にLD発振波長を完全に一致させる必要がある。

波長ロックは，一般的なファブリペロー型 (F-P) LDを外部波長ロック光学系により波長をロックする方法[8]と，LD内部に波長をロックおよび制御する構造を有するDBR-LDの二つの方法[9]が主に提唱されている。本報告の波長ロック方法は，基本原理は前者の方法による外部に分散素子を用いた複合共振器構造を用いた。

5.1 新外部波長ロック構造

波長ロックは，図6 (a)の導波路SHGデバイスからの基本波出射光を導波路SHGデバイスを通してLDにフィードバックする方法と，図6 (b)のLDと導波路SHGデバイス間で基本波をフィードバックする方法がこれまで主に提唱されている[8]。

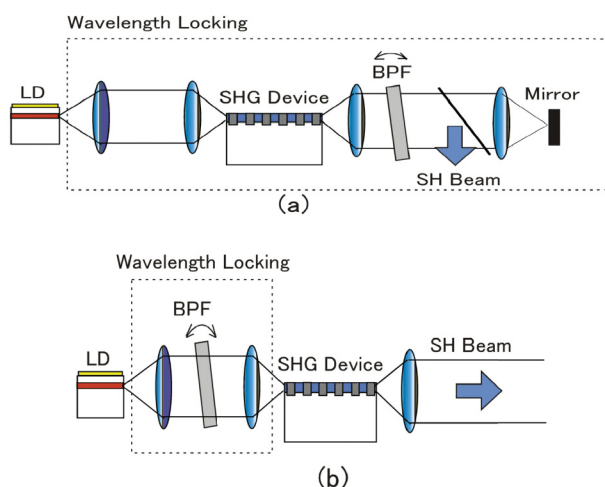



Fig. 6　Schematic diagram of wavelength locking of the LD due to external optical feedback. BPF position : (a) behind the SHG device, (b) between the LD and the SHG device.

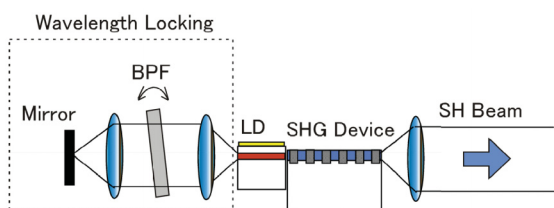



Fig. 7　Schematic diagram of a new external wavelength locking system with BPF disposed between the rear beam side of the LD and a mirror.

これに対して，われわれは，LDのレーザ出射光が，もともと，出射端面のフロント側とリア側の2方向に出る性質を利用して，フロント側を導波路SHGデバイスへ利用光として，リア側をロック光とした機能を分離した光学系を考案した（Fig. 7）。本光学系は，リア側に出射した光を特定の波長のみ透過するバンドパスフィルター（BPF）を透過させてから，ミラーでLDにフィードバックする外部共振器により波長をロックさせている。本方法は他の方法と異なり，波長ロックと導波路SHGデバイスとの光学系が分離しているため，光学調整がし易く量産性に向いている特徴を持つ。

波長ロックは，波長半値幅約0.6nmのBPFを用いてロック特性が確認でき，BPFを回転することで20nm程度の波長域で波長ロックが可能であることが判った。Fig. 8に典型的なLDの波長ロック時のスペクトル（短波側と長波側）を示す。

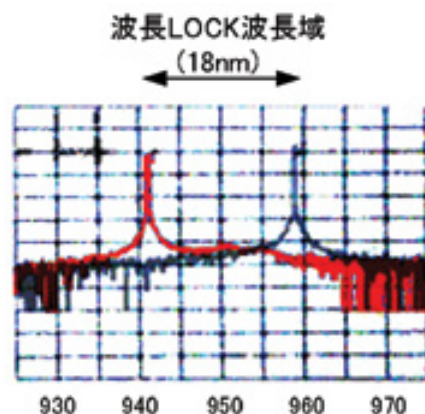



Fig. 8　Wavelength tuning characteristic realized by the new external cavity locking system.

6. 導波路SHGレーザモジュール特性

出力30mWのLDと，SHG変換効率400％/Wcm²，反転長8mmの導波路SHGデバイスを用いて，LD-導波路結合効率60％の時，このLD-導波路SHGデバイスユニットを用いて導波路SHGレーザモジュールの試作を行った結果，SHG出力1mWが得られた。Photo 1にLD-導波路SHGデバイスユニットを内蔵したレーザヘッド写真を，Fig. 9に導波路SHGレーザモジュールの構成図を示す。

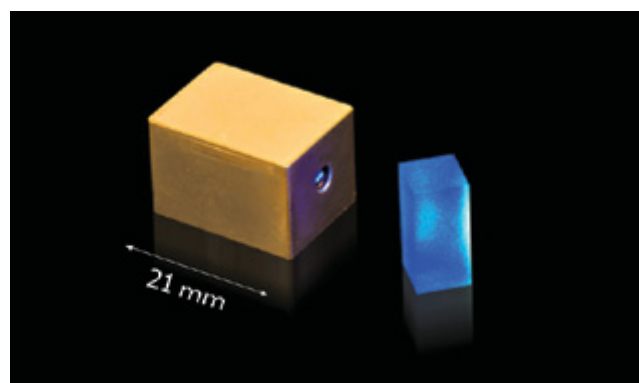



Photo 1　Hermetically sealed LD-SHG device and a glass block irradiated by the blue laser light.

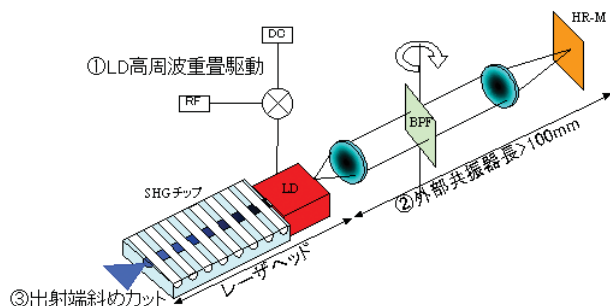



Fig. 9　Schematic diagram of the blue waveguide SHG laser module consisting of an RF-operated LD, a long external cavity, and a waveguide SHG device with a 5° angle cut output edge.

導波路SHGレーザは，初期にはI-L（電流-SHG出力）特性が完全な単調増加とならず，光量安定化のAPC駆動を行う際に実用上の障害となる可能性があったため，以下の3点の改善を行った。

単調増加特性とならない原因を下記に示す。

① 複合共振器モードによるLD Fabri Perot Modeの切り替わりによる影響。LDのF-Pモード間隔に相当する波長分が駆動電流増加に伴い微小にホップする。

② LD Fabri Perot Modeと外部共振器モードによる複合共振器構造となっているための干渉による影響。

③ 導波路SHGデバイス出射端からの戻り光によるLDのノイズによる影響。

以下にそれぞれの原因に対して行った施策を述べる。

①LDの縦モード切り替わりによるうねりの低減

LDが単一縦モードで発振していると，SHG効率の波長帯域カーブの包絡線上を動くため，縦モードの切り替わりが原因でI-L曲線が大きくうねる。LDを高周波重畳することで縦モードマルチ発振数の平均化・安定化をし，縦モードの切り替わりが徐々に起こるようにした（Fig. 10）。

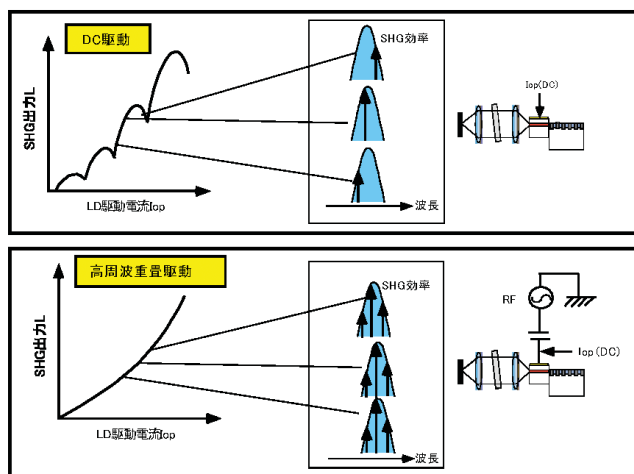



Fig. 10　Difference in characteristic SHG output between DC and RF operations. The number of axial mode is single for DC operation, but three for RF operation. The output characteristic becomes smooth in RF operation.

②複合共振器構造の干渉性低減

外部共振器長をLD光のコヒーレント長より長く（100mm>）取ることで，外部共振器からのフィードバック光による干渉を抑えることができた。

③導波路SHGデバイス出射端からの戻り光低減

導波路SHGデバイス出射端面斜めカット（5度）とARコート（反射率0.1％以下）を併用し，戻り光量を-50dB以下とすることで，出射端からの戻り光による干渉を抑えることができた。

以上の3点の改善により，APC動作に問題のないなめらかなILカーブが得られ，安定なSHG出力特性が達成できた。Fig. 11に得られたIL特性を示す。

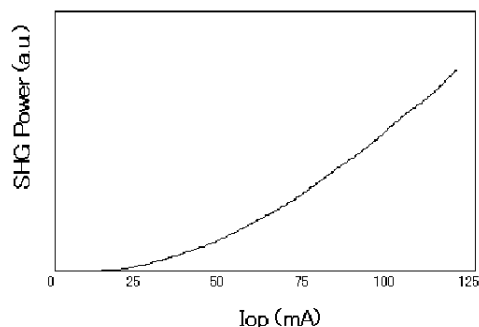



Fig. 11　Current-power characteristic I-L of the blue waveguide SHG laser.

7. まとめ

LDと導波路SHGデバイスとの高効率直接結合が実現可能で，SHG効率が約1桁アップのオフ基板による周期反転作成技術を発見し，サブミクロンの調芯・固定が必要なLD-導波路SHGデバイス直接結合を実現し，LDのリア光を用いたまったく新規な外部波長ロック光学系による波長安定化技術を用いたモジュール構造を構築し，世界で初めて量産レベルでブルー導波路SHGレーザの実用化に成功した。

現在，この低価格，高品位のブルー導波路SHGレーザを，当社の銀塩感材レーザ走査露光光源に採用し，コストダウンタイプのラボ用フルデジタルカラープリントシステム「Frontier330/340」に搭載して，システムの普及に大きく貢献している。

われわれが独自に発見したオフ基板によるSHG効率アップの周期反転作成技術は，社外においても広く認知され，事実上のデファクト化にまで発展している。今後，本技術が多方面へ波及し，ますます発展することを期待している。本技術は，反転周期を変えることで多波長化を，LDの出力アップによる高出力化へ性能の向上をすることにより，低コスト，長寿命，小型のメリットを生かし，Ar+レーザ置き変え，レーザディスプレイなどの他への展開を図ってゆきたい。

参考文献

1）北岡，水内，山本，加藤．レーザ研究．**23**，788-794 (1995).
2) A. Onoe; S. Miyaguchi; T. Tohma. Proceedings of the Fourth Microoptics Conference and the Eleventh Topical Meeting on Gradient-Index Optical Systems, 154-157 (1993).
3) K. Mizuuchi; K. Yamamoto; H. Sato. Appl. Phys. Lett.. **62**, 1860-1862 (1993).
4) M. Yamada; N. Nada; M. Saitoh; K. Watanabe. Appl. Phys. Lett.. **62**, 435-436 (1997).
5) K. Mizuuchi; K. yamamoto. J. Appl. Phys.. **72**, 5061-5069 (1992).
6) S. Sonoda; I. Tsuruma; M. Hatori. Appl. Phy. Lett.. **70**, 3078-3080 (1997).
7) S. Sonoda; I. Tsuruma; M. Hatori. Appl. Phy. Lett.. **71**, 3048-3050 (1997).
8) 北岡, 水内, 山本, 加藤．レーザ研究．**23**，788-794 (1996).
9) 北岡, 鳴海, 水内, 山本, 横山, s加藤. レーザ研究. **26**, 256-260 (1998).

New フジGカラーフィルム PROLASER FC/FTの開発

松本　淳*，久米　裕二*

Development of New Fuji G-COLOR FILM PROLASER FC/FT

Jun MATSUMOTO* and Yuji KUME*

Abstract

In June 2003, Fuji Photo Film Co., Ltd. released a new color display material, “New FUJI G-COLOR FILM PROLASER FC/FT”. This display material provides high image quality and high latent image stability with laser exposure. These prominent features are achieved by applying and refining the photosensitive silver halide emulsion technologies and dye-forming coupler technologies developed for the latest type of Fujicolor paper.

This paper reports prominent features of this color display material and related technologies.

1. はじめに

富士写真フイルム（株）が2003年6月に発売した「New フジGカラーフィルム PROLASER FC/FT」は新タイプのデジタル専用透過ポジ画像鑑賞用ディスプレーフィルムである。ディスプレーフィルムはバックライトによる電飾ディスプレーとして，主にデパートや駅・空港構内の広告，装飾などに使用されている（Photo 1）。ディスプレーフィルム市場では，1996年頃Durst社Lambda130，旧CSI社Light Jet5000などの大型レーザープリンターが国内に登場し，その後急速にデジタル化が進んできた。現在ではこれら大型レーザープリンターのインフラが整い，デジタル露光が標準となっている。ところが，デジタル露光する場合，高濃度を出そうして露光量をアップすると，光スキャンニング時に隣接部への光洩れが生じ，にじみが発生して画質低下が起こってしまうなどの問題があり，ユーザーからデジタル適性に対するさらなる性能向上が望まれていた。

本感材開発において，従来からの世界最高レベルの画像保存性に加え，デジタル露光における画質，潜像安定性などの性能を一段とレベルアップした。本報告では，その性能向上とそれを実現した技術内容について解説する。

Photo 1

2. 本感材の性能改良項目

今回開発したNew フジGカラーフィルム PROLASER FC/FTの性能改良項目は，下記の通りである。

①黒のしまりと文字品質の両立および白色度向上
②色再現域の拡大
③グレーバランス向上

さらに，ラボにおける作業や展示作業時の取り扱い性向上のために下記の改良を実施した。

④潜像安定性向上
⑤処理後膜強度の改良

以下，それぞれについて説明する。

2.1 黒のしまりと文字品質の両立および白色度向上

主に広告宣伝に使用されるディスプレーフィルムは，より鮮明で高品位にメッセージを伝えたいというユーザーの要望に応えるために，鮮やかで美しい絵ととも

本誌投稿論文（受理2004年1月8日）
＊富士写真フイルム（株）足柄研究所
〒250-0193　神奈川県南足柄市中沼210
* Ashigara Research Laboratories, Fuji Photo Film Co., Ltd.
Minamiashigara, Kanagawa 250-0193, Japan

にくっきりとした文字品質が要求される。そのためには，黒はより黒く，白はより白く，メリハリがあり，また，広い色再現域で表現できることが重要である。ところが，これまではデジタル露光において，より高い濃度を出すためにレーザーの出力を上げていくと，細線の縁ににじみが生じ，文字や境界の鮮鋭性を低下させてしまっていた。また，これを防ぐために露光量を落とすと，リバーサルフィルムなどのオリジナル原稿と比較して黒のしまりが不十分になるなど，ユーザーに満足いただける画質が十分提供できなかった。一方，この問題を解消するために，単に階調を硬調化していけば，にじみは軽減し黒のしまりと両立はするものの，露光走査ムラやシェーディングなど別の問題が発生する。本開発では，諸問題を考慮した最適な階調設計を検討することにより，これらの問題を総合的に改良した。従来感材と新感材の特性曲線をFig. 1に示すが，高Dmax化で黒のしまりを，足階調のすそ引きを抑えることで文字にじみの改良を，また全体階調の硬調化を抑えることで露光走査ムラ悪化の防止を行っていることがわかる。また，当社最新のRR技術（後述）を導入し，よりクリアな白色度も実現した。

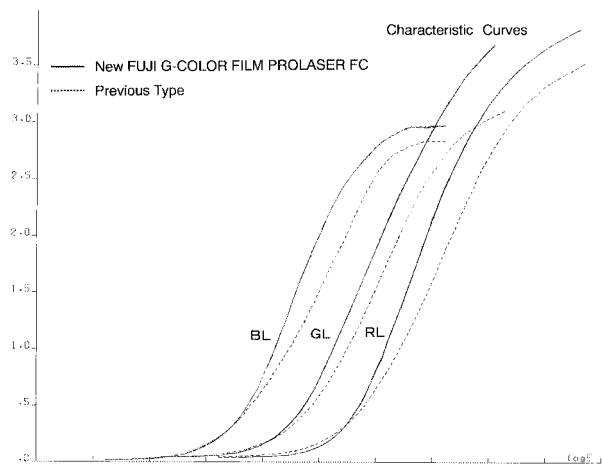



Fig. 1 Comparison of New FUJI G-COLOR FILM PROLASER with previous type in characteristic curve.

2.2 色再現域の拡大

ディスプレーフィルムの画像は，コマーシャル用途が多く，より鮮やかな色再現が求められる。本感材では，2.1で述べたようにシアン，マゼンタ，イエローとも高Dmax化することにより，各色の高濃度域での彩度を向上して色再現域を広げた。さらに，当社のマゼンタVカプラー技術に加え，当社カラーペーパーで独自に開発したシアンカプラーを搭載し，色相をよりシャープに設計することで色の濁りを軽減し色純度を高めた。

Photo 2に一例を示すが，従来に対し特に黒のしまりや赤いバラの彩度の向上が認められる。このような色再現性の向上により，コマーシャルディスプレーのみならず，一般ユーザー向けの透過観賞用プリントなど，さまざまな用途への可能性が広がるものと考えている。

(a) Previous Type

(b) New Type

Photo 2 Comparison of New FUJI G-COLOR FILM PROLASER with previous type in image quality.

2.3 グレーバランス向上

特に，背景画像としてグレーのグラディエーションを使うことが多いコマーシャル分野のディスプレー画像においては，ハイライトからシャドー部までバランスの取れたグレーを得ることが重要である。そのためには，キャリブレーション時に装置が読み込む測定波長を考慮し，“機器の目”と“人間の目”が同じようにグレーに見えるような色相設計が必要である。本感材ではカプラーおよび油溶性成分の最適設計により，マゼンタの色相を従来よりも長波側へシフトさせ，グレーバランスをより忠実に再現させられるようにした。

2.4 潜像安定性向上

ディスプレーフィルムは，通常，広幅のロール状形態で，それを大型レーザープリンターに装填し，送り出しながら長時間かけて大面積に走査露光を行う。露光後，巻き取られたフィルムを現像処理する際は，逆に露光終了側から処理機に通される。このように，露光終了から現像処理開始までの時間は，作業形態によって数分から数時間の範囲でさまざまに変化する。この時間を潜像保存時間といい，この時間領域において潜像が不安定であると，現像した時に濃度の増減，色バランス変化などの好ましくない写真性能変化を起こしてしまうことになる。特に，駅・空港などで見られる大判広告は，複数枚プリントされたフィルムを何枚も貼り合わせて作成されるため，性能変化は繋ぎ目の不連続性として顕在化する。したがって，潜像の安定化はラボにおける取り扱い性向上，生産性向上という観点で非常に重要な項目である。

これに対し，当社最新のAPC技術（後述）を導入し，一次電子トラップのドープ位置を精密に制御することにより，潜像安定性を向上することができた。Photo 3に潜像時間を変えた時のプリントの色味変化を示すが，従来赤味に変化していたカラーバランスがほとんど変化しなくなったことがわかる。

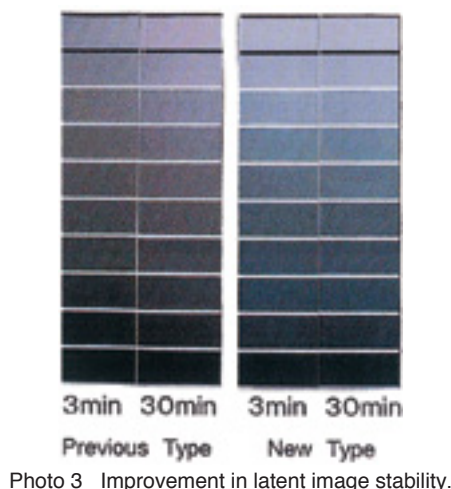



Photo 3 Improvement in latent image stability.

2.5 処理後膜強度の改良

ディスプレーフィルムは通常，処理後に，展示形態に合わせて裁断やラミネートなどさまざまな加工作業が行われる。特に，大判広告の場合などは，作業環境に応じてフィルムの上に作業者が直に乗って裁断，貼り合わせなどの加工作業を行うこともある。このため，処理後のフィルム強度が弱いとすぐに傷がついてしまうため，必要以上に注意を払わねばならず，作業効率が低下してしまう。本感材では，当社AVC技術（Advanced V-Coupler Technology）に基づいた優れた発色性を原資として，膜強度を低下させる原因となる油溶性成分の寄与を相対的に減少させることで，膜強度をラボからのさまざまな要求に応えることができるレベルまで大幅に改良した。

3. 本感材を実現した主な技術

以下に，本感材に導入した主な乳剤技術について解説する。本感材は，このほかに，当社最新のカプラー技術であるAVC技術，PPC技術[1]による発色性の向上，さらにHDS技術[1]に代表される当社カラーペーパーで培ってきた画像安定化技術など，多くの技術を導入している。Fig.2に明所保存性データの一例を示す。

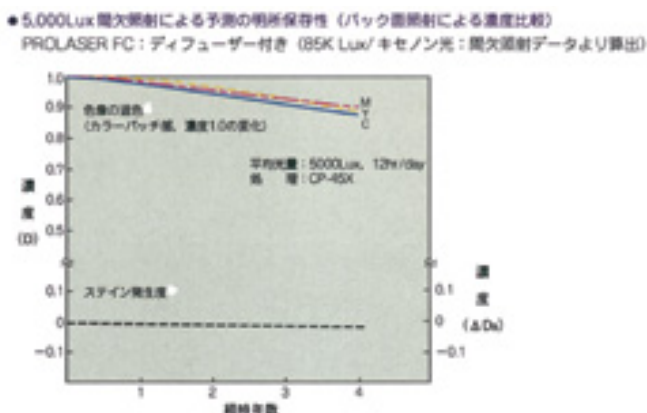



Fig. 2 Image storage characteristics.

3.1 APC技術（Advanced Photoelectron Controlling Technology）

ハロゲン化銀乳剤に露光を与えると，光吸収により粒子内に光電子が発生する。レーザー走査露光のように高照度の光が短時間に照射された場合，ハロゲン化銀乳剤粒子上には一時的に非常に高密度に光電子が発生することとなる。一般に，ハロゲン化銀乳剤には高照度相反則不軌という現象があり，短時間に多量の光電子が発生すると光電子の利用効率が低下するため，感度低下や軟調化など性能の低下を招くことが知られている。この光電子を効率良く感光核に集めるために，一時的に光電子を捕獲し，その後，一定時間で電子を徐放する一次電子捕獲中心を導入することで，実質的な照度変換を行う技術開発を検討してきた。一次電子捕獲にはイリジウムなどの金属ドーパントが用いられている。一次電子捕獲とその徐放に関する概念図をFig. 3に示す。しかしながら，従来の技術では，この一時電子捕獲中心に捕獲された光電子の徐放時間の遅延により，潜像安定性などの写真性能変化を引き起こすなど，安定な写真性能を得る上で問題が残っていた。New フジGカラーフィルムPROLASERでは，一次電子トラップのドープ位置を精密に制御することで，短時間露光での潜像形成効率をさらに高めた最新技術であるAPC技術（「EVER-BEAUTY PAPER」シリーズで開発）を技術転用させることにより，潜像安定性を向上しつつ高照度相反則不軌を改良することができた。

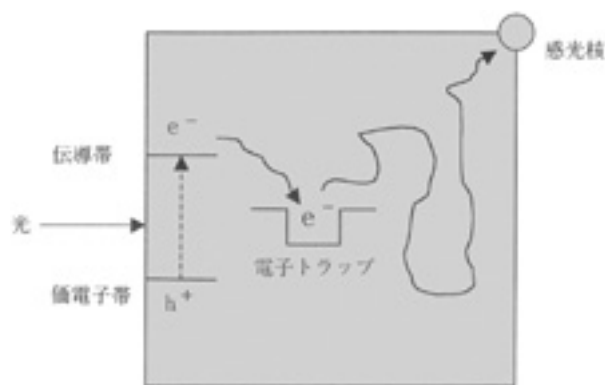



Fig. 3 Temporarily trapped photoelectron and latent image formation.

3.2 RR技術（Resistance to Radiation Technology）

われわれは常に自然放射線という微量の放射線を浴びており，この放射線は包材を通過し，ハロゲン化銀乳剤を感光させる。そのため，長期保存時にかぶりが上昇し白地を損なうとともに，文字品質の低下も招いてしまう。

放射線に対する感度はハロゲン化銀乳剤の粒子サイズが大きいほど高いため，本感材ではフジカラー「EVER-BEAUTY PAPER」のRR技術をさらにリファインし，化学増感の制御により感度を低下することな

く粒子サイズを小サイズ化した（Photo 4に従来の乳剤と比較した粒子写真を示す）。これにより，放射線照射によるかぶりを低減することができ，長期にわたって良好な白色度を保つことを可能とした（Fig. 4）。

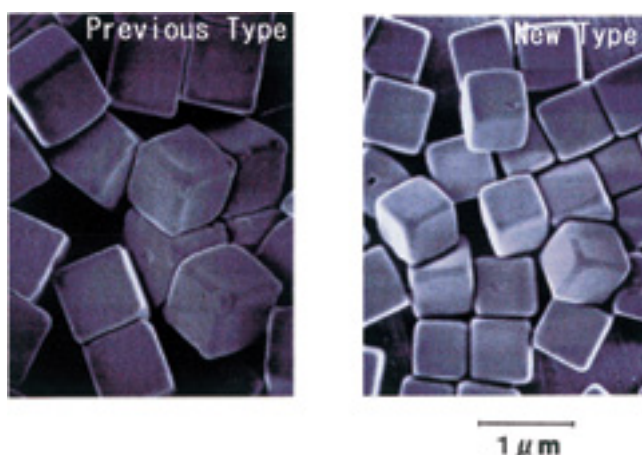



Photo 4　Photomicrographs of the silver halide grains used in the previous and new types.

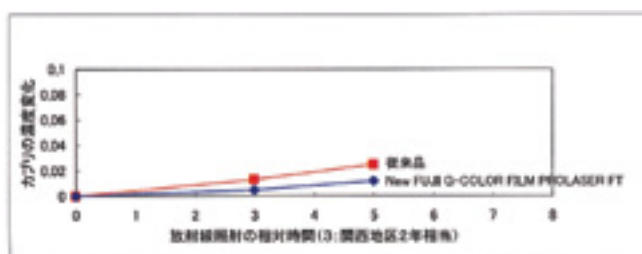



Fig.4　Increase of fog density in the red-sensitive layer as a function of the relative amount of radiation.

4.　おわりに

今後，ますますカラープリントのデジタル化が進んでいく中で，超高画質でありながらハイレベルの画像安定性と生産性が高く評価されている当社カラーペーパー「EVER-BEAUTY PAPER」の最新技術を土台として，より高品質で使いやすいデジタル専用ディスプレーフィルムを実現することができた。

「NewフジGカラーフィルムPROLASER FC/FT」の完成により，すでに市場で好評のフジカラープロフェッショナルペーパー「PROLASER」，「PROLASER-CRYSTAL」と合わせて，デジタル用ディスプレー感材「PROLASER」シリーズのラインアップがそろった。これをきっかけとして，ディスプレー市場において銀塩プリント方式の優れた性能を再認識いただけるよう，より素晴らしい画像を世の中に提供できれば幸いである。

1）山下清司　ほか. 富士フイルム研究報告, No.47, 1-6 (2002).

（本報告中にある“PROLASER”，“EVER-BEAUTY”は富士写真フイルム（株）の商標です。）

UDC 772.19.067.021.6

新しいピクトログラフィー用受像シート「PZ/PG-SG Ever-Rich」の開発

入田　潔*，小杉　拓治*

Development of a New Pictro Paper “PZ/PG-SG Ever-Rich”

Kiyoshi IRITA* and Takuji KOSUGI*

Abstract

In June 2002, Fuji Photo Film Co. released a new Pictrography paper “PZ/PG-SG Ever-Rich”. Its image stability against ultraviolet light has been improved by the introduction of a newly developed ultraviolet light-absorption layer.

This paper reports prominent features of “PZ/PG-SG Ever-Rich”.

1. はじめに

ピクトログラフィーシステムは，熱現像転写方式の銀塩感光材料とレーザー露光方式のフルカラーデジタルプリンタの組み合わせにより，銀塩写真同などの高品位なカラーデジタル画像の出力を可能としたシステムであり，高画質デジタルカラープリンターのスタンダートシステムとして広く市場に認知されている。

2002年に，富士写真フイルム(株)から発売された新タイプのピクトログラフィーシステム専用受像材料「PZ/PG-SG Ever-Rich」(以降，Ever-Richペーパーと記載)は，紫外線に対する画像の光堅牢性を向上させ，外光が多いディスプレイ環境でも既存の銀塩カラー写真レベルの光堅牢性を実現した。本報告では，それを達成した技術内容について説明する。

2. ピクトログラフィーシステムの画像形成と受像シートの役割

本システムは，わずかな水（約1cc/A4シート）以外には現像液をまったく必要とせず，まさに銀塩写真画質が手元で，即時に，手軽に得られるという特性を生かして，フォトクオリティーを必要とするデジタルユーザーに受け入れられてきた。この「高画質」と「利便性」を兼ね備えるという特性は，ピクトロカラー方式（Fig. 1）と呼ばれる画像形成を実現した材料技術と，デジタル技術の融合により実現している[1), 2)]。

本誌投稿論文（受理2003年12月25日）

＊富士写真フイルム(株)足柄研究所
〒250-0193　神奈川県南足柄市中沼210
＊Ashigara Research Laboratories, Fuji Photo Film Co., Ltd.
Minamiashigara, Kanagawa 250- 0193, Japan

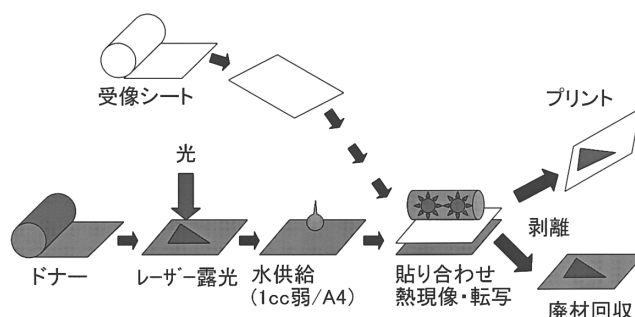



Fig. 1　Pictrocolor system image formation process.

ピクトロカラー方式の材料は，レーザー露光によって画像データを記録し熱現像されることにより色素を放出するドナーシートと，放出された色素を媒染し記録保存する受像シートから構成されている。

熱現像反応は，プリンター熱現像ユニットからの熱エネルギーの供給，反応素材の拡散を促す水の供給，およびpHの上昇がトリガーとなって進行する。pHの上昇は，2剤反応型の塩基プレカーサーをドナーシート・受像シートにあらかじめ別々に組み込むことによって，ドナーシート/受像シートが貼り合わさって初めてpHが上昇するように設計されている。すなわち，ピクトログラフィーシステムにおいて受像シートは，以下の3つの主要な役割をもつ。

・ドナーシートに塩基プレカーサーを放出し，熱現像反応を促す。
・ドナーシートより放出された色素を媒染する。
・色素を固定し，プリントとして保存する記録媒体となる。

3. ピクトログラフィーのこれまでの光堅牢性改良技術とEver-Richペーパーの開発のねらい

ピクトログラフィーシステムは拡散転写方式をとっているため，受像シートに媒染された色素は一般の銀塩カラー写真のようにオイルプロテクトされておらず，画像堅牢性は一般的には不利な傾向にある。しかし，特に光堅牢性については強いユーザーニーズがあり，以前から改良が進められてきた。

この改良の受像シートからのアプローチとして，光堅牢性の良好な媒染サイトの開発（媒染剤の分子設計と媒染剤と併用して用いられるバインダーの選択）と，褐色防止剤（Fig. 2）の開発を進め，それぞれ，1993年，および2000年に市場に導入した。

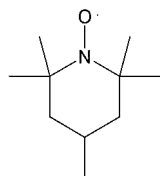



Fig. 2 Structure of the new stabilizer.

さらにドナーシートからのアプローチとして，光堅牢性の優れた色素骨格の開発を進め，新規色素を導入した「PZ/PG-D Ever-Rich」（以降，Ever-Richドナーと表記）として2001年春に市場導入した。

これらの技術導入により，室内ディスプレイ環境（紫外光成分の比較的少ないディスプレイ環境）における光堅牢性を一般銀塩カラー写真に近いレベルまで改良することができたが，より過酷な紫外線比率の高い直射日光が照射されるようなディスプレイ環境での光堅牢性はまだ不十分であった。

そこで，今回のEver-Richペーパーでは，紫外線による褪色（以降，紫外線褪色と記載）を改良することを主要目的の一つとして開発を行った。以下にこの改良点に関して説明する。

4. 紫外線吸収層の設計

紫外線褪色を改良するには，受像シートに媒染固定された色素に照射される紫外線を，紫外線吸収層によりカットすることがきわめて有効である。しかし，ピクトロ受像シートでは蛍光増白により白地を調整しているため，蛍光増白と紫外線吸収層とを併用するのが原理的に困難であった。

しかし，Ever-Richドナーで導入された新規色素骨格は，紫外線成分のうち比較的短波成分をカットすることで光堅牢性を大幅に向上でき，白地を補償する蛍光増白と両立できる可能性を見い出した。Fig. 3にEver-Richドナーで導入された新規色素の光褪色に及ぼす紫外線カット波長の影響を，以前に使用されていた色素と比較して示す。プロットは光褪色において律速となるシアン色素の残存率である。以前に使用していた色素では，少なくとも395nmまでの紫外線成分をカットしなくては十分な耐光性の改良効果が現れず，紫外領域の光を利用する蛍光増白と併用するのはきわめて困難であった。一方，Ever-Richドナーでは360nm付近までの紫外線成分をカットすることで十分な耐光性の改良が期待でき，この範囲の紫外線成分のカットならば，十分蛍光増白が活用できるレベルにある。

この結果から，Ever-Richペーパーでは，360nmより短波の紫外線カット能を有する紫外線吸収層を導入し，かつ蛍光増白剤の吸収を若干長波なものに変更することによって，十分な紫外線褪色の改良と白地の補償を両立することが可能となった。

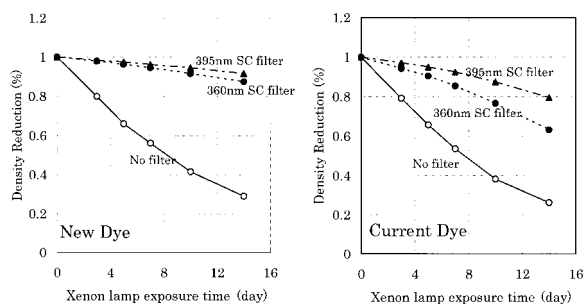



Fig. 3 Light stability of the dyes.

（参考）光堅牢性の評価は，キセノンランプ（アトラス社製キセノンフェードメータCi65）を用い，内部フィルタ（内側パイレックスガラス/外側ソーダライムガラス）を使用して窓ガラス越し太陽光照射環境に近似したシミュレート条件を作り評価した。このときの試験庫内環境は，ランプ点灯時，30℃30％RH，ランプ消灯時，20℃90％RHで，試料面照度85Kluxで明3.8時間／暗1時間のパターンを1日5サイクル間欠照射して試験を行った。さらに，紫外線カット波長の影響を調べるために，サンプル表面にカット波長の異なるシャープカットフィルター（SC filter）を重ねて評価した。

5. 紫外線吸収層の開発

前述した蛍光増白剤との併用の問題のほかに，受像シートに紫外線吸収剤を導入するためには，その画像形成方法の特殊性から，一般の銀塩カラー写真系とは異なる問題を克服する必要があった。以下に主な技術的問題を示す。

(1) ピクトロシステムは現像の停止を，現像反応が起こっているドナーと，生成した色素を媒染する受像シートを物理的に引き剥がすことにより行っており，膜pHを下げる機構をもっていない。すなわち，処理後プリントの膜pHは高い状態を維持している。このため，この状態で化学的に安定な紫外線吸収剤が必要である。最もよく知られているベンゾフェノン型紫外線吸収

剤，およびベンゾトリアゾール型紫外線吸収剤は，紫外吸収を発現するフェノール部分のpKaが比較的低いため，高pHでフェノール基が解離し吸収が長波シフトして黄変してしまう。

(2) ピクトロシステムはごく少量の水を用いて色素を転写させているため，転写阻害が著しく起こりやすい系である。よって，少量の紫外線吸収剤で十分な効果が発現するように，高 ε のものを選択する必要がある。

(3) 熱現像系であるため，低分子成分は現像中に拡散してしまう傾向にある。低分子成分が膜中に拡散すると，膜質にダメージを与え意図しない副反応を引き起こす可能性があるため，高温での拡散を抑えることのできる素材を選択する必要がある。

(4) ピクトロ受像シートは，アルカリプレカーサーを多量に内在させている。このアルカリプレカーサーに塩を用いているため，受像シートを塗布する際にはきわめて高い塩濃度で安定な物質でないと使用できない。一般の無機の紫外線吸収剤は高い塩濃度溶液において不安定で，受像シートへの導入が困難である。

これらの条件を満たすために，新規トリアジン型紫外線吸収剤（Fig. 4）を採用し，かつ，これをポリマー分散した，薄層の紫外線吸収層を開発した。また，この紫外線吸収層を受像シート色素媒染層より上層に塗設することにより，これまでのピクトロ受像シートと同等の発色性と膜質を維持しつつ，紫外光が多量に照射されるような過酷なディスプレイ条件での耐光性を約2倍に向上させることができた。

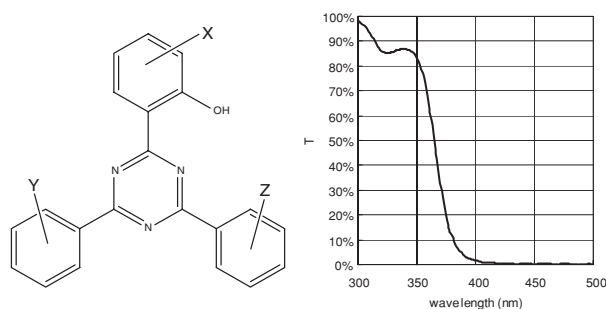



Fig. 4 New ultraviolet light absorber for Ever-Rich paper.

6. おわりに

近年のデジタルカラーイメージングの発展，特に，ここ1～2年の高画質デジタルカメラの急速な普及により，デジタルフォトのプリント数が増大している。これに伴い，デジタルプリントにも従来の銀塩カラーペーパーと同様の光堅牢性が要求されるようになってきた。ピクトログラフィーシステムは，今回の「Ever-Rich」の開発により，銀塩カラーペーパーに近い光堅牢性に達し，高画質デジタルプリントシステムとしてより安心して使用できるようになった。これからもさらなる品質向上を目指し，多くのユーザーニーズに応えて，市場の信頼を高めていきたい。

参考文献

1) 横川拓哉, 中村剛希, 松本伸雄. 富士フイルム研究報告. No.37, 49 (1992).
2) 澤田 悟, 柴田 剛. 第2回ポリマー材料フォーラム. 1993.12.2.
3) 田口, 渡辺, 瀬岡. 日本写真学会平成9年春季大会.
4) 山田, 神尾, 渡辺. 日本写真学会1999年度年次大会.

UDC 773.92.067＋77.023.46

完全モノシート型
フルカラーデジタルプリントシステムの開発

福重　裕一＊，松本　浩隆＊，永田　幸三＊，花崎　京子＊，
高島　正伸＊，新居　欣三＊，鷲巣　信太郎＊

Development of New Digital Printing System with Completely Mono-Sheet and Full-Color Characteristics

Yuuichi FUKUSHIGE*, Hirotaka MATSUMOTO*, Kozo NAGATA*, Kyoko HANASAKI*,
Masanobu TAKASHIMA*, Yoshimitsu ARAI*, and Shintaro WASHIZU*

Abstract

A new full-color digital printing system has been developed, utilizing a photo- and heat-sensitive printing material. The printing hardware consists of three laser light sources of different wavelength for image recording, heating roller for color image development and white light source for decolorizing and fixing.

Therefore, the system does not require any of ink, toner or developer at all with no waste formation. This fact makes the system very easy to operate and environmentally friendly. Use of lasers as the light sources ensures high image quality and a high throughput speed. The present paper describes the fundamental technologies, namely (1) heat-sensitive microcapsules, (2) dye-sensitized photo-polymers, (3) decoloration of the sensitizing dyes by visible light irradiation, (4) the digital light sources including the Fiji Film's proprietary solid-state SHG laser, and (5) the simultaneous multi-layer coating adopted for printing material production, and further how to put together these technologies to complete the new system.

1. はじめに

近年，デジタル画像出力方式にはさまざまなものが提案され実用化されてきている。われわれは，独自コンセプトの非銀塩系画像形成方式として，完全ドライ処理で画像形成できるモノシート型フルカラーデジタルプリントシステムを開発した。本方式は，インク，トナーやリボンなどを必要とせず，3本のレーザー光源による非接触露光記録プロセスと，加熱現像処理および光定着の連続プロセスを組み合わせた，きわめてシンプルな記録方式である。レーザー露光による高画質なプリントが高速に実現でき，クリーンで廃材の出ない環境にもやさしいシステムとなることが特徴である。

熱応答性マイクロカプセルを用いた感熱発色技術，光重合/可視分光増感/光消色技術からなるフォトポリマー技術，当社固有の固体SHGレーザーを用いた可視デジタル光源技術，精密多層同時塗布技術などの融合を図ることで実現できた，この新規な感光感熱記録システムについて報告する。

本誌投稿論文（受理2003年9月30日）
＊富士写真フイルム（株）富士宮研究所
〒418-8666　静岡県富士宮市大中里200
＊Fujinomiya Research Laboratories, Fuji Photo Film Co., Ltd.
Oonakazato, Fujinomiya, Shizuoka 418-8666, Japan

2. 記録システム原理

2.1 画像形成メカニズム（単色）-①

本記録材料は基本的には3色（イエロー，マゼンタ，シアン）にそれぞれ発色する感光感熱層からなる。Fig. 1には1層の感光感熱層の主な構成成分を示した。

Fig. 1　Main components of the photo -and heat -sensitive layer.

感光感熱層はマイクロカプセルに封入された発色性前駆体（Color Former；以下，発色剤），この発色剤と接触反応して発色させる重合性基を有した顕色性化合物（Color Developer；以下，顕色剤モノマー）と光重合開

始剤（可視域に吸収を有する色素/ホウ素化合物/重合助剤よりなる）乳化物，バインダー（ゼラチン）よりなる。

Fig. 1の構成成分に含まれる光重合開始剤は可視光に感光し，顕色剤モノマーを重合させる。露光の有無によって重合部と非重合部が形成され，その後，全面加熱することで非重合部の顕色剤モノマーがマイクロカプセル中に拡散し，カプセル中の発色剤を酸塩基反応により発色させる（発色剤：塩基性，顕色剤：酸性）。その後，再度，全面を白色光源で露光することで画像定着が可能となる。この全容をFig. 2に示した。

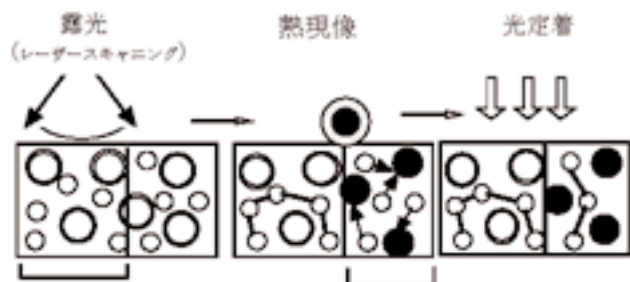



Fig. 2 Mechanism of image formadion in the photo- and heat-sensitive layer.

2.2 画像形成メカニズム（フルカラー）-②

このメカニズムで起こる画像形成層を（イエロー，マゼンタ，シアンの3層）重層塗布し，同様な処理（3波長レーザー同時露光，熱現像，光定着）を行なうことでフルカラー画像形成が可能となる。そのモデルをFig. 3に示した。

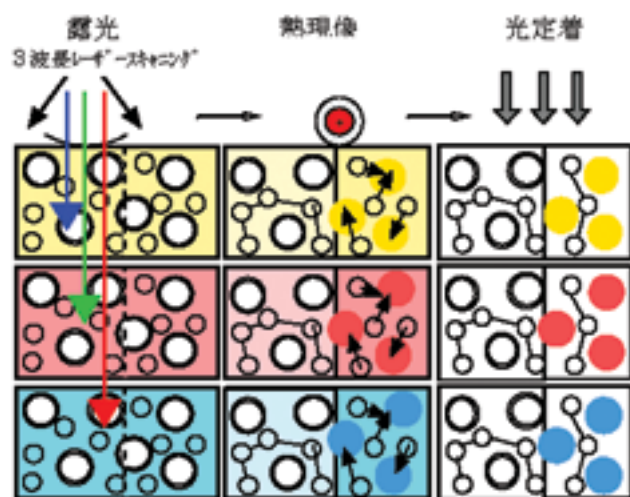



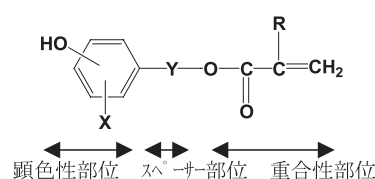
Fig. 3 Mechanism of color image formation in the Y, M, C multi-layer structure.

この感光感熱記録材料を開発するために，以下に示す技術開発を行なった。

① 光重合性（モノマー）顕色性化合物素材分子設計
② 高感度可視域対応光重合開始系の開発
③ 分光増感色素の消色技術開発
④ レーザー光源の選定とシステムハードの設計・製作

3. 技術開発内容

3.1 光重合性（顕色剤モノマー）化合物の開発

本システムの感光感熱記録材料において，マイクロカプセルに封入する発色剤としては，発色色相の鮮やかさに優れたトリアリールメタン系ロイコ化合物を選択した。このロイコ化合物（電子供与性）を発色させる化合物は電子受容性化合物が好ましい。特に，フェノール系化合物が一般的であり，感熱，感圧紙などに利用されている顕色剤から適宜選択できる。同一分子内に重合性基と顕色部（フェノール部）を有する高感度なフェノール性モノマー化合物を，広範に精力的に合成探索した結果，下記一般式の顕色剤モノマー化合物が最適であることを見出した[1)]。

3.2 高感度可視域対応光重合開始剤の開発

感材感度の現実性とプリント処理速度を考慮し，実用化可能な小型レーザーとして以下の3本のレーザーを選定した。

短波：B/ 405nm (LD)
中波：G/ 532nm (SHG)[2)]
長波：R/ 657nm (LD)

このため，少なくとも中/長波のレーザーの発振波長である可視域に感光する開始系の開発が必須となり，色素/ホウ素化合物からなる開始系に注目した。この開始系はミード社により開発されたもので，分光増感色素（カチオン）とホウ素化合物（アニオン）のイオンコンプレックスからなり，レーザー光により色素が光励起されホウ素化合物に電子移動することで重合性ラジカルが生成し重合を開始する（Fig. 4）[3)～5)]。

$$\mathrm{Dye}^{+} + \mathrm{R_3B^{-}R} \xrightarrow{h\nu} \mathrm{Dye}\cdot + \mathrm{R_3B} + \underline{\mathrm{R}\cdot}$$

重合性ラジカル

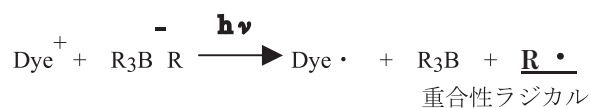
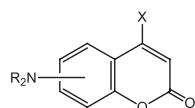
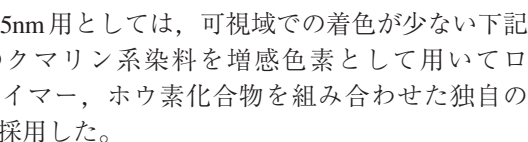
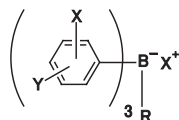
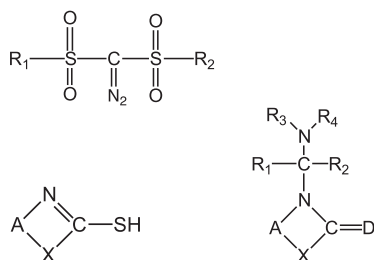



Fig. 4 Basic photopolymerization scheme for dye/borate photoinitiator system.

フルカラープリント材料を高速に記録可能とするために，上記開始系の高感度化は重要である。われわれは，感度向上を目指して新たに分光増感色素/ホウ素化合物/各種助剤化合物の探索を行なった。その結果，中/長波用の可視域分光増感色素としては下記一般式の置換インドレニン染料を選択した[6), 7)]。

長波 657nm 用

中波 532nm 用

短波405nm用としては，可視域での着色が少ない下記一般式のクマリン系染料を増感色素として用いてロフィンダイマー，ホウ素化合物を組み合わせた独自の開始系を採用した。

ホウ素化合物についても，高感度化のための新規探索を精力的に行い，析出防止効果のある下記一般式のホウ素化合物を選択した[8]。

さらに，レーザー照射による高速印画時の高照度不軌現象の軽減と，連鎖移動剤による感材の高感度化のために重合助剤探索も精力的に行い，下記一般式のアジド化合物，チオ尿素化合物，メルカプト化合物などの助剤を適宜組み合わせて選択使用した[9]。

これらの材料を組み合わせて，フォトポリマー感材としては最高の0.1～0.2mJ/cm²の記録感度を達成可能なことを確認した。

3.3　分光増感色素の消色技術開発

可視域対応の光重合開始剤はその増感色素による着色が最後まで残る大きな問題がある。われわれはこの増感色素の消色を色/ホウ素化合物の光消色現象を利用することにより解決した（Fig. 5）。すなわち，光励起された色素からホウ素化合物に電子移動することで重合性ラジカルが生成するが，このラジカルはモノマーの重合を引き起こす一方で，励起された色素ラジカルと反応して色素の分解を起こし，結果的に色素を消色させることができる（Fig. 6）[10]。

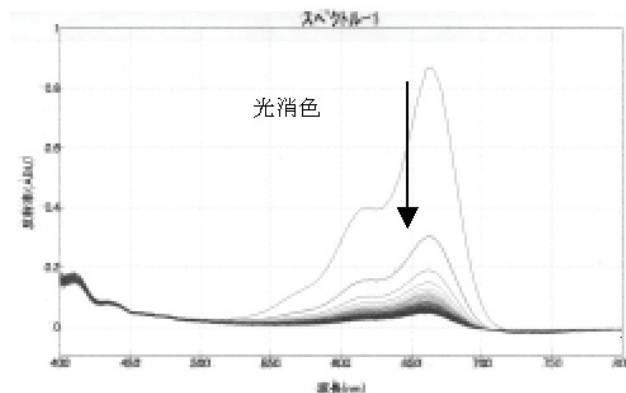



Fig. 5　Absorption spectra of the bleach reaction (cyanine/borate type).

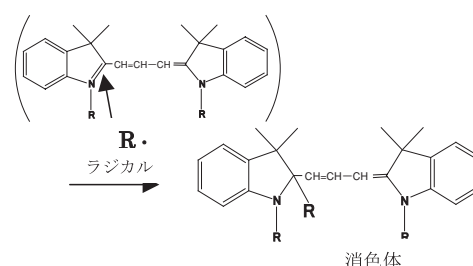



Fig. 6　Bleach mechanism of the dye/borate Compounds.

可視域の色素による着色は，この機構の利用によって問題ないレベルまで消色可能（地肌濃度＜0.1）となることがわかった。同一感材内に重合開始機構と色素の消色機構を併せ持つ材料を有効に利用した点は，独特の技術であり，大きな特徴である。

高速記録処理のために，消色速度はできるだけ速いことが必要となる。上記の消色反応は，室温においては遅く，大きな問題であったが，加熱（～100℃現像）しながら露光すると消色速度が大きく向上することを見出した（Fig. 7）。前述の2-1，2-2に示したように，露光/熱現像処理/光定着過程において熱現像処理/光定着過程は連続して行なうことになる。この熱現像処理後の余熱域の存在が，加熱消色の条件を満たすことが判明し，システムとしての課題を解決した（Fig. 8）。

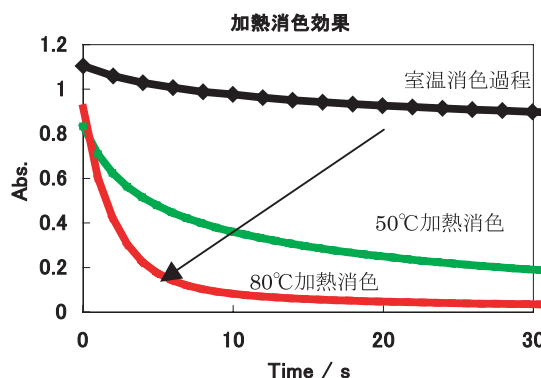



Fig. 7　Temperature dependence of the thermal bleaching step.

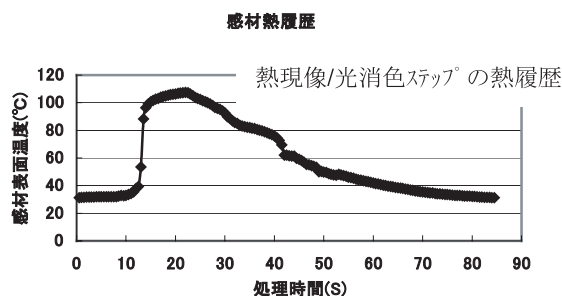



Fig. 8 Heat-record of the heat developing step.

3.4 重層感材の設計

光沢付与および光重合時の酸素供給遮断，プリント時およびプリント後の感材表面保護のために，最上層にはPVAバインダーからなる保護層を設置し，さらに，各層間の物質移動抑制のために雲母化合物からなる中間層処方を新たに開発した。さらに，プリント品質，特に地肌白色度向上のために蛍光増白剤を含む中間層も導入した。これらの層構成を組み合わせることで，最終的に下記Fig. 9の重層構成とした。

Fig. 9 Schematic cross-sectional structure of the multi-layer recording material.

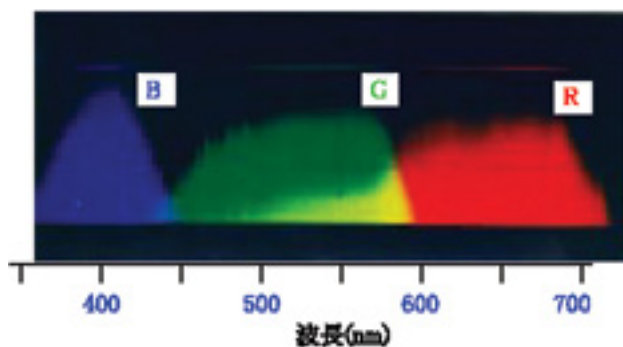



Fig. 10 Spectral sensitivity photographs of the recording material.

重層感材の分光感度写真をFig. 10に示した。各感材層の感度に応じて3波長域に感光していることがわかる。これらの分画性能により，相互にクロストークなく画像形成できることを確認した。光定着前後の分光増感色素の吸収スペクトル変化をFig. 11に示す。加熱消色ステップの併用により，初期の色素吸収はほとんど消色しており，プリント感材への地肌着色の影響がなくなっていることがわかる。

定着光源は，本感材感光域に発光する光源ならばどんなものでも利用可能であるが，本システムには35000luxの白色蛍光灯を搭載した。

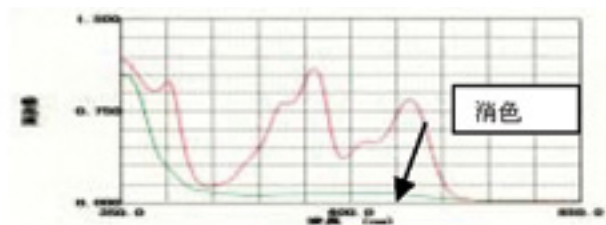



Fig. 11 Change of the absorption spectra.

3.5 レーザー光源の選定と露光システムの開発

3本のレーザー光源は前述したものを選定使用した。この内，中波レーザーは当社宮台技術開発センター開発の固体SHGレーザーを使用した[2)]。これは，1996年に「Frontier」に搭載された高品位，小型，長寿命の緑色波長変換固体SHGレーザー（半導体レーザー光で$Nd:YVO_4$を励起してλ =1064nmの基本波をレーザー発振させ，PPMGLNによってλ =532nmの波長に変換して発振）である[2)]。

本感材の画像形成ハードシステムは，銀塩感材にレーザー走査露光するラボ用デジタルフルカラープリントシステム「Frontier」や，レーザー露光方式の熱現像転写システムである「Pictrography」で培われたデジタル露光技術を応用して，最適な露光/熱現像/定着装置を完成させた。レーザー光源を搭載した露光/熱現像/定着装置の構成をFig. 12に示す。感材はロール形式で設置し，送りローラーによって上部に搬送され，3本のレーザー同時露光による画像描画後に熱現像部に搬送される。その後，定着光源部（定着は可視域発光光源を有した白色蛍光灯を使用）を通過してプリントが排出される。非常にコンパクトなプリンターであることがわかる。

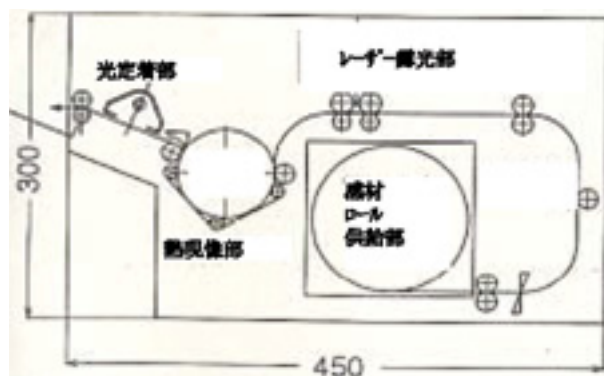



Fig. 12 Schematic diagram of the film conveyance path in the printing system.

この感材およびシステム（～15mm送り，105℃/10s熱現像処理，～10s定着＆消色処理）により，20s/A4（5s/A6相当）の高速処理プリントが可能であること，レーザー露光による連続階調記録によって微妙なハイライト部からシャドー域まで自然でなめらかな階調表現が可能であることが確認できた。また，上記プリント処理により得られた画像光沢，発色濃度はカラープリント同等であることも確認できた。

4. まとめ

3本のレーザー光源による非接触露光記録プロセスと，加熱現像処理および光定着の連続プロセスを組み合わせたシンプルな記録方式で，レーザー露光による高画質なプリントが高速に実現できる完全ドライのモノシート方式を開発できた。また，定着工程を含むため，画像の安定性も高い特徴を有することもわかった。

本システムはその特徴を生かし，一般写真分野以外に印刷，医療分野などへの展開の可能性も十分あるものと考えている。

謝辞

本システムの露光光源開発，記録ハードの設計製作にあたっては，宮台技術開発センターの関係部門に大変お世話になった。この場を借りて感謝の意を表します。

Fig. 13 Print Sample-1 (This system).

Fig. 14 Print Sample-2 (Pictrography PG-3000).

参考文献

1) 福重裕一, 岩倉謙ほか. 富士写真フイルム (株). 特公平8-32663.
2) 原田明憲, 二瓶靖和, 岡崎洋二, 神山宏二. 反転ドメイン波長変換技術の開発とその応用. 富士フイルム研究報告. No.48, 22 (2003).
3) S. Chatterjee, et al. J. Am. Chem. Soc. **110**, 2326 (1988).
4) J. S. Arney, et al. J. Imaging. Sci. **31**,27 (1987).
5) J. S. Arney, et al. J. Imaging. Sci. **33**, 184 (1989).
6) 鷲巣信太郎ほか. 富士写真フイルム (株). U.S.Patent 6022664. 2000.2.8.
7) 福重裕一ほか. 富士写真フイルム (株). E.P.Patent 1305645. 2001.6.29.
8) アラン フランシス クニングハムほか. チバガイギー. 特開平9-188686.
9) 福重裕一, 鷲巣信太郎. 富士写真フイルム (株). 特開2001-222105.
10) M.C.Etter, et al. Isr.J.Chem. **25**, 264 (1985).

ESI-TEMによるポリ（ウレア・ウレタン）マイクロカプセルの素材分布解析 ―ナノオーダーでの物性制御―

宮戸　健志*，松並　由木*，市川　紀美雄*，長谷川　博一**

Elemental Mapping in Poly (urea-urethane) Microcapsules by ESI-TEM - The Control of Physical Properties in Nanometer-scale -

Takeshi MIYATO*, Yuki MATSUNAMI*,
Kimio ICHIKAWA*, and Hirokazu HASEGAWA**

Abstract

Poly (urea-urethane) microcapsules containing diazonium compounds have been developed for full-color recording materials (PX paper) and the physico-chemical property of the wall membrane is one of the major factors affecting the performances of the system. In this study, an elemental specific imaging (ESI) technique in transmission electron microscopy (TEM) has been successfully employed to obtain the information on the elemental distribution of the microcapsule wall membranes. The result is that the diazonium compound in the wall membrane was found to be more concentrated in the vicinity of the outermost surface of the wall membrane of the microcapsules.

1. はじめに

Printpixは直接感熱記録方式で，濃度階調表現が可能な高画質フルカラープリントシステムであり，1994年に市場導入された（Photo 1は2002年発売のPXプリンター CX-400）。Printpixペーパーは支持体上にシアン，マゼンタ，イエローの3色の発色層を積層した構成になっている。各発色層には，異なるTgを有するPoly (urea-urethane) マイクロカプセルが含まれており，各発色層中のマイクロカプセルは，イエロー，マゼンタ，シアンの順に異なったエネルギーで発色する。マイクロカプセルに熱が加わると，カプセルの壁がわずかにゆるみ，カプセルの外にある化合物がカプセルの壁膜を透過してカプセルの内側に入り，カプセル内にある別の化合物と反応して色素を形成する[1]。

カプセル構造形成は，壁膜の膨潤理論により説明でき，壁膜中に取り込まれる芯物質の量は壁膜と芯物質の親和性により決まり，親和性が高い場合，壁膜は芯物質で膨潤していると考えられた[2]。

Photo 1　CX-400

壁膜のような微小領域の分布解析を可能とする手法としてはESI-TEM法が考えられる。Galembeckらは，約200nmの粒径のPoly [styrene-co -(2-hydroxyetheyl methacrylate)]共重合ポリマーラテックス粒子の内部構造をESI-TEM法を用いた元素マッピングにより明らかにしている[3]。しかし，マイクロカプセルのような高分子材料へ応用した研究例はきわめて少ない。

本稿では，ESI-TEM法およびTOF-SIMS法を用いて，

本誌投稿論文（受理2003年9月25日）
＊富士写真フイルム（株）富士宮研究所
〒418-8666　静岡県富士宮市大中里200
＊Fujinomiya Research Laboratories, Fuji Photo Film Co., Ltd.
Oonakazato, Fujinomiya, Shizuoka 418-8666, Japan
**京都大学大学院工学研究科
**Graduate School of Engineering, Kyoto University

マイクロカプセル中，特に約50nm程度の厚みである壁薄膜中の素材分布について解析した結果について報告する。

今回の検討で用いたESI-TEM (Elemental Specific Image-Transmission Electron Microscopy) 法は，TEMの鏡体(column) の下部にエネルギーフィルターを付加したpost-column型を用いた（Fig. 1）。加速された電子がサンプルを透過する際，サンプルを構成する特定の元素で非弾性散乱がおこる。その非弾性散乱電子をフィルターにかけることにより局所の元素組成や元素分布情報を得ることができるなど，材料評価手法として有用である[4]。

ESI-TEM法をマイクロカプセル中の素材分布解析に適応する利点として，以下の2点が挙げられる。

① きわめて高い分解能で元素分布像を得ることができる（分解能：1nm程度）。

② 軽元素に対して高感度である（TEM-EDX法と比較して）。

しかし，そのスペクトルは一般的に大きなバックグラウンドを伴っているので，解析するときにはそれらを注意する必要がある。

この点に注意すれば，今回のマイクロカプセル中の素材分布の解析では，カプセル構造形成過程の解明や，その性能の制御に非常に有用な情報を与えると考えられる。

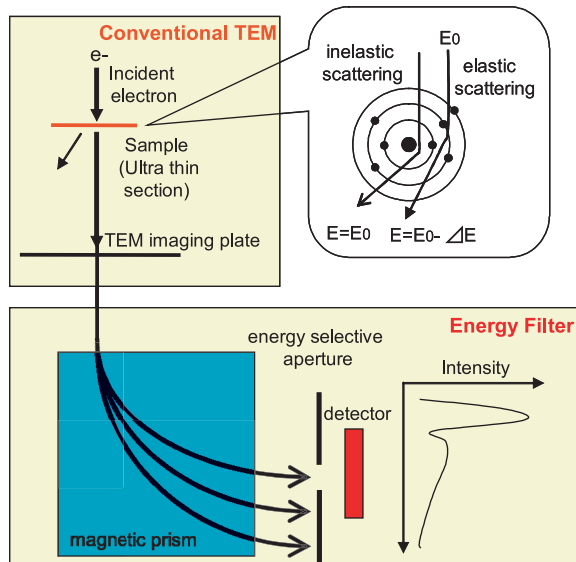



Fig. 1 Schematic representation of the ESI-TEM method.

2. 実験方法

本研究で用いた試料は，調製されたマイクロカプセルを解析用に保護コロイドの除去，イオン交換処理や遠心分離による洗浄を行ったものを用いた。また，ESI-TEM用試料は，上記処理に続いてOsO_4（2%aq.気相反応）による電子線染色，エポン包埋処理を行い，ウルトラミクロトームUCT（Leica社製）により約70nmの超薄切片に調製を行った。ESI-TEM測定は，JEM-2000FXZ（日本電子社製）にGIF200（GATAN社製）を付加したものを加速電圧200kVで使用した。また，TOF-SIMS測定には，TRIFT Ⅱ（PHI社製）にGa^+のイオン銃をつけた装置を加速電圧15kVで使用した。

ESI-TEM法において，バックグラウンドを除去し，元素分布情報を得るための手法はいくつかあるが，ここでは本報告に用いた2つの方法について述べる。Fig. 2にエネルギー損失スペクトルの概略を示す。

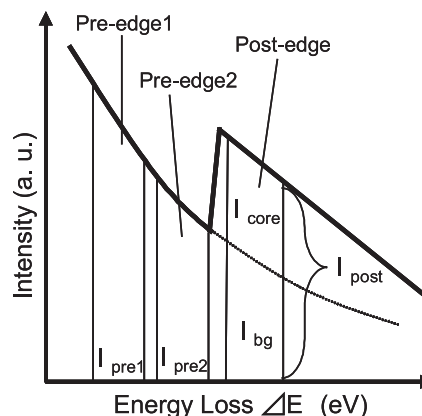



Fig. 2 Schematic representation of an electron energy loss spectrum.

1つは，Post-edgeのみを用いる方法である。この方法は，元素情報を反映したコアロスピーク（I_{post}）のみエネルギーフィルター像を用いるため，観察時間が短いという利点がある。しかし，バックグラウンドの影響などを取り除いていないため，データの解釈などに注意が必要である。

2つめは，Three window法と呼ばれる手法である。この方法は，測定するコアロスエッジの前で取得した2枚のエネルギーフィルター像の強度（I_{pre1}，I_{pre2}）から，$I = A \cdot E^{-r}$の関数（Aとrは定数，Eはエネルギー損失量）を用いて外挿し，バックグラウンド像I_{bg}を求める。試料の位置によってAとrは異なるので，バックグラウンド像は一様な定数ではない。次に，コアロスピークの像（I_{post}）から計算したバックグラウンド像を減算する。この像が真の像（I_{core}）となる。この手法の利点は，バックグラウンドの除去とともにサンプルの厚みムラを補正している点である。しかし，観察時間が長くなるため，サンプルの損傷の影響がでるなどの欠点もある[5),6)]。本研究では，この2つの方法を用いて解析を行った。

TOF-SIMS法は，試料表面に数～十数kVに加速され，パルス化したG^{a+}一次イオンを照射し，発生した2次イオンをTOF型質量分析計により検出することで試料表面のマススペクトルを得る分析装置である。TOF-SIMS法の主な特徴として以下の点が上げられる。表面からの分析深さが非常に浅い点（検出深さが最表面から数nm），また，化学情報が分子のマススペクトルとして得られる点である。このような特徴から，試料表面に存在する化合物の同定に適していると考えられる[7),8)]。

3. 結果および考察

3.1 モデル系マイクロカプセルでの検討結果

はじめに，ESI-TEM法によるマイクロカプセル中の素材分布を検討するため，モデルカプセル系での検討を行った。モデルカプセルは，コア成分（TPP：triphenyl phosphate）と壁材成分の2成分系であり，コア成分であるTPPのみにリン元素が含まれている。Fig. 3にモデルカプセルのリン元素の分布像を示す。このリン分布像は，コアロスピークのみを用いて測定を行った。白い部分はリン元素が多く存在している部分である。像の周辺部が暗く観察されているが，これはESI-TEM観察時に電子線をしぼっているためである。また，分布像上の赤ラインの強度プロファイルをあわせて示した。この像よりコア部分，および壁膜表面にTPPが局在していることが明確に確認できる。このように，マイクロカプセル中の素材分布がESI-TEM法によりきわめて微小領域まで解析可能であることがわかった。

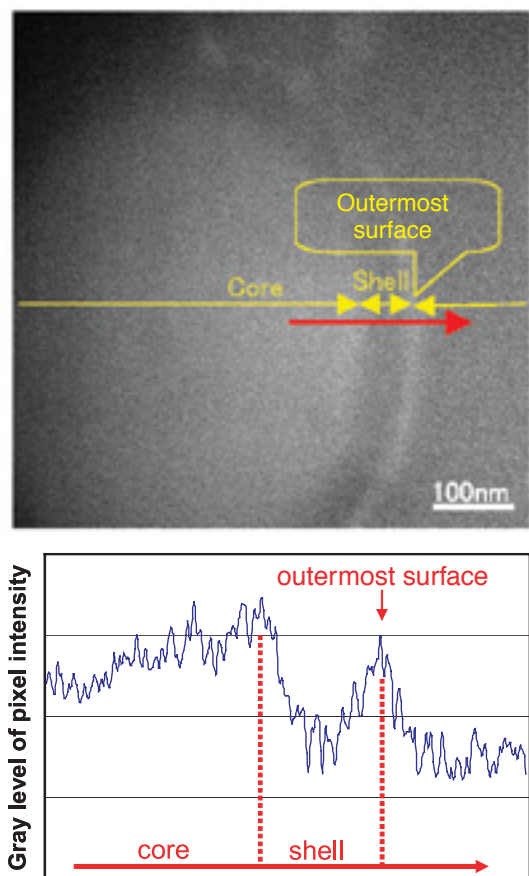



Fig. 3 Phosphor distribution image of the microcapsule containing TPP obtained by core loss peak ΔE = 150eV. The line-scan profile along the red arrow of phosphor atom is given below.

3.2 ジアゾニウム塩含有マイクロカプセルでの検討結果

PXペーパーでは，イエロー，マゼンタ層において，ジアゾニウム塩を含有したマイクロカプセルを使用している。そのマイクロカプセル内の素材分布について検討を行った。ジアゾニウム塩は，対アニオンとしてリン元素を含有しており，また，このカプセル系の他の素材にリン元素は含まれていない。

Fig. 4にThree window法により得たジアゾニウム塩化合物A, Bをそれぞれ含有しているマイクロカプセルのリン元素分布像を示す。また，赤ライン上の強度プロファイルをあわせて示した。それぞれのジアゾニウム塩化合物A，Bは構造が少し異なるが，対アニオンとしてのみリン元素を含んでいる。Fig. 4のリン元素分布像，およびラインプロファイルより，リン元素はマイクロカプセルのコア部分とカプセル最表面に局在化していることがきわめて明瞭に観察された。

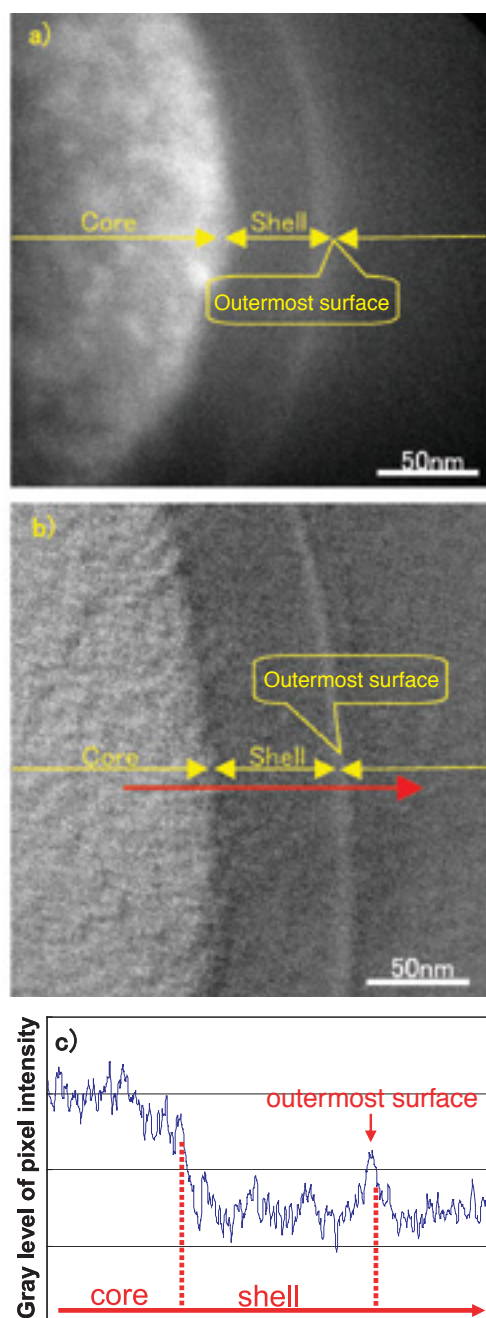



Fig. 4 Phosphor distribution images of microcapsules containing diazonium compounds obtained by the three window method : a) diazonium-A, b) diazonium-B, c)line-scan profile of phosphor distribution.

また，リン元素以外に硫黄，塩素を含んでいるジアゾニウム塩化合物Cを含んだマイクロカプセルについてもESI-TEM法により解析を行った（Fig. 5）。リン，塩素，硫黄の分布像が得られ，それらの元素も壁薄膜の最表面に集中していることがわかった。ただし，硫黄に関しては，包埋樹脂に含まれているためカプセル外からも検出されている。

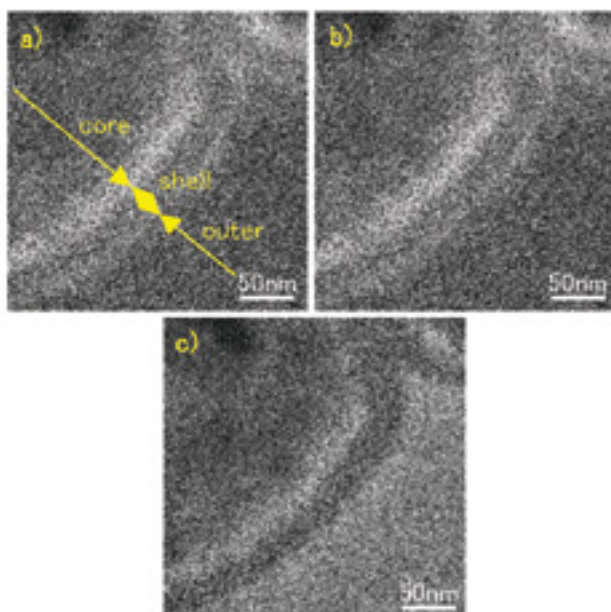



Fig. 5 Elemental distribution images of the microcapsule containing diazonium-C obtained by the three window method : a) P mapping image, b) Cl mapping image, c) S mapping image.

3.3 マイクロカプセル最表面のキャラクタリゼーション

ESI-TEM法により，マイクロカプセル最表面においてリン元素の局在が観察された。そこで，マイクロカプセル最表面のキャラクタリゼーションについて，TOF-SIMS法により検討した。

ESI-TEM法により解析したマイクロカプセルと同様の試料について，TOF-SIMS法により測定を行った（詳しい測定条件については，文献2）を参照）。ジアゾニウム塩化合物Aを含むマイクロカプセルから得られたTOF-SIMSのポジティブイオンスペクトル（m/z=400-600）をFig.6に示す。m/z=544のピークは，Fig. 6中のカチオン分子を示しており，この結果は，サンプル最表面にジアゾニウム塩が存在している証拠となる。ここで，カプセル形成後に外部からジアゾニウム塩が吸着した可能性が考えられる。ジアゾニウム化合物を含まないマイクロカプセルをジアゾニウム塩飽和水溶液に分散し，本研究で用いたイオン交換処理などの前処理と同等の処理をした試料について，ESI-TEM，TOF-SIMS法により解析を行った。しかし，カプセル表面からジアゾニウム塩は検出されなかった。この結果より，カプセル形成後にジアゾニウム塩が吸着したという可能性はないと思われる。

以上より，ジアゾニウム塩化合物の壁膜中の濃度は，最表面で高く，壁の内部では低いことが明らかになった。

3.4 ESI-TEM法の定量性

ESI-TEM法は，バックグラウンドが大きく，注目する元素のコアロススペクトルのS/Nにその精度が大きく依存する。また，試料の膜厚の影響によりバックグラウンドが大きく変動する。そのため，ESI-TEM法の定量性は一般的に低いと言われている[9]。

しかし，Fig. 3，Fig. 4のようなマイクロカプセル壁膜中のTPP，ジアゾニウム塩化合物の濃度は，観察領域の膜厚が一定であるとすると，一枚の像の中で定量性度が20-30％程度であると考えている。また，そのプロファイルには信頼性があり，壁膜の中心部の濃度は0ではないと推測される。そのさらなる定量的な解析のために，膜厚の制御や減算法の検討により，その精度を向上させる必要があると考えられる。

4. おわりに

今回報告したESI-TEM法は，きわめて微小な領域の元素分布情報（特に軽元素）の解析を可能とする強力なツールである。今回，これらの利点を生かして，マイクロカプセル壁薄膜中の素材分布解析を行った結果について報告し，その有用性を確認した。

しかしながら，本手法には定量性が低い点や，サンプル処理方法のむずかしさなどの問題点もある。これは，従来の分析電子顕微鏡法（TEM-EDX）に比べ，バックグラウンドが大きく，また，サンプル厚みの影響を受けやすいことによると考えられる。このようなむずかしさはあるが，上述したような本手法の利点，さらに測定時間が短い，微小領域の状態分析が可能などの利点があり，今回紹介した解析以外にも，ESI-TEM法は種々の解析に力を発揮している。今後，より多くのデータを収集し，さらにこれ以外の手法で得られたデータと比較することによりさらに精度を高めた解析を行い，より定量的な微小部解析を行っていきたい。

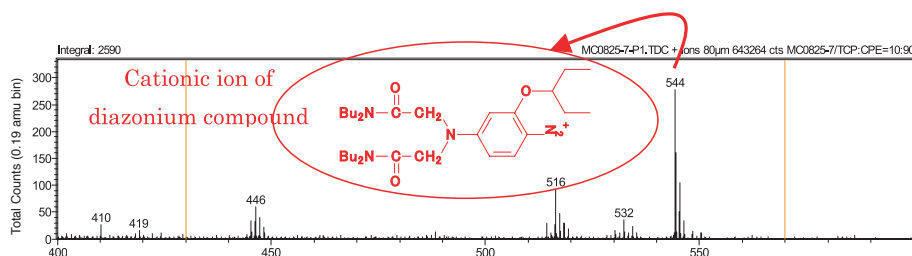



Fig. 6 Positive ion TOF-SIMS spectra of the microcapsule containing diazonium-A.

謝　辞

本研究を進めるにあたり，終始，貴重なご助言をくださった京都大学工学研究科・山内一浩氏に感謝申し上げます。

参考文献

1) 佐野正次郎，南一守，五十嵐明，高島正伸. Fujifilm Research & Development（富士フイルム研究報告）. No.45, 14 (2000).
2) Yuki Matsunami, Kimio Ichikawa. International Journal of Pharmaceutics. **242** 147-153 (2002).
3) Andre Herzog Cardoso, Carlos Alberto Paula Leite, Fernando Galembeck. Langmuir. **14** 3187-3194 (1998).
4) R. F. Egerton. Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscope. 2nd ed. New York and London, Plenum Press, 1996.
5) 進藤大輔, 及川哲夫. 材料評価のための分析電子顕微鏡法. 東京, 共立出版（株）, 1999.
6) Y. Tanaka, H. Hasegawa, T. Hashimoto, A. Ribbe, K. Sugiyama, A. Hirao, S. Nakahama. Polymer Journal. **31** (11-2), 989-994 (1999).
7) 田村一二三ほか. 二次イオン質量分析法. 東京, 丸善株式会社, 1999.
8) J. C. Vickerman. D. Briggs. TOF-SIMS London, Surface Spectra, 2001.
9) 進藤大輔. 電子顕微鏡. **38** (2), 127-130 (2003).

UDC 621.397.331＋681.3.06＋621.397.422

高品質を支える画像処理技術“Image Intelligence™”

竹本　文人*，依田　章*

High Quality Image Processing Technology “Image Intelligence™”

Fumito TAKEMOTO* and Akira YODA*

Abstracts

Image processing is becoming more and more important with the rapid prevalence of digital images. In this paper, we introduce a software technology “Image Intelligence™”which integrates the picture technology and the know-how that Fuji Photo Film has cultivated for many years. It is based on the concept of “attaining image quality desired by users through optimized image processing.” The function and the effect are described as an example of the automatic image correction technology for consumer photography.

1. はじめに

デジタルカメラ，カメラ付携帯電話など，撮像デバイスの急速な高画素化，高画質化が進む中で，撮像した画像をラボ店へ持っていき，写真プリントを作ったり，パソコンへ取り込み，インクジェットプリンタでプリントを作ったり，あるいはネットを介してほかの人に画像を送ったりするなどデジタル画像が生活のなかへ浸透してきた。

画像処理も重要性を増しており，加工や合成，伝送のための圧縮や暗号化などの機能的な要求に加えて，「より美しく，見やすく，目的にあった仕上がりにする」といった画像に対する本質的な要求に応えることが望まれている。

このような背景のもと，2002年に，富士写真フイルムは，アナログ写真時代から長年培ってきた「映像をより美しく，ユーザーの望む仕上がりを実現する」画像処理技術を盛り込んだソフトウエア群を，“Image Intelligence™”と命名しFig. 1に示すロゴマークを定めた。

本稿では，デジタル写真システムにおける画像処理を概観し，デジタルカメラ画像の自動補正を例にImage Intelligence™の作用および効果について説明する。

本誌投稿論文（受理2003年10月31日）

*富士写真フイルム（株）宮台技術開発センター
〒258-8538　神奈川県足柄上郡開成町宮台798
*Miyanodai Technology Development Center
Fuji Photo Film Co., Ltd.
Miyanodai, Kaisei-machi, Ashigarakami-gun,
Kanagawa 258-8538, Japan

Fig. 1　Logo mark of Image Intelligence™.

2. 写真システムにおける画像処理

画像データを「より美しく，見やすく，目的にあった仕上がりにする」画像処理はこれまで，印刷分野，医療分野，一般写真分野の業務用画像機器を中心に導入されてきた。

スキャナーやデジタルカメラで読み取った写真データに，色変換や階調変換，シャープネス処理を施して好ましい印刷色表現（CMYK変換）を得ることが，印刷用機器における画像処理の大きな目的である。ここでは，用途に応じて画像ごとに処理パラメータを設定する必要があり，スキャナー・オペレータの操作手順や判断ノウハウの自動化を目的として，入力画像データのシーン解析などが早くから導入されていた[1)]。さらに，設計された色調や質感表現などを多様な印刷条件下で再現するために，カラーマッチングなどの色管理技術[2)]や網点化技術[3)]など，表示デバイスに適した表現を得るための画像処理が多用されている。Fig. 2に印刷用Image Intelligence™の効果を示す。

Fig. 2　Effect of Image Intelligence™ for a graphic arts image.

医療分野では，デジタルX線撮影装置が開発された1975年から，医師や放射線技師が診断しやすい画像に仕上げる目的で画像処理が導入されてきた。この分野では，画像解析に基づき濃度やコントラストを自動調整するほか[4]，高濃度域の被写体と低濃度域の周辺部分の両者を良好に再現するダイナミックレンジ圧縮[5] など，見えにくい部分を明瞭に表現する技術も用いられている。最近では，乳房のX線写真を解析し，ガンと疑わしい構造部を検出して表示するといった，診断支援用途にも発展している[6]。Fig. 3に医療用Image Intelligence™の効果を示す。

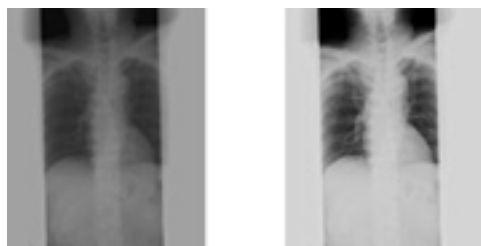



Fig. 3 Effect of Image Intelligence™ for a medical image.

一般写真においても，室内や屋外，ストロボ有りか無しか，集合写真かアップかなど，多様な条件で撮影された写真が好ましいプリントに仕上がるように，画像ごとに濃度や色バランスを補正することが画像処理の主な目的である。ミニラボ機器では，ラボ・オペレータが行っていた画像補正を自動化するために，画像解析や表現技術を活用している。ここでも医療や印刷の例と同じく，撮影状況や使われる用途に合わせて画像再現を最適化する画像処理が行われている。

一方，ネガフィルムで撮影し，投影光学系で印画紙に焼き付けてプリントする従来型の写真システムにおいても，撮影状況や用途を意図した感光材料，ペーパー特性の設計やプリンターの露光制御が行われてきた。前述した画像処理技術は，アナログ時代から各種の写真システムに盛り込まれていた技術やノウハウを，コンピュータ・ソフトウェアとして発展させたものといえる。

以上に述べた画像処理ソフトウエア技術群がImage Intelligence™と呼ぶものであり，富士写真フイルムがアナログ写真時代から長年培ってきた「映像をより美しく，ユーザーの望む仕上がりを実現する」画像処理技術である。

次節でデジタル写真プリントを例に，その技術内容について解説する。

3. 写真分野における自動画像補正技術

デジタルカメラで撮像した画像，あるいはネガをスキャンした画像を写真として仕上げるためには二つの課題がある。一つは，被写体に合った露出，光源種，ライティング条件の調整を行うこと，もう一つは，撮影者が望んでいる美しい写真として再現することである。

前者の課題は，デジタルカメラ，フィルムカメラ内に同様の機能はあるが，ハード的な制約条件のため十分に機能していない。写真の被写体は主として人物である。後段の課題を解決する上で，人物を常に適正露出，適正光源種，かつ適正ライティング条件の下で撮影された状態，つまり，人物の肌色を常に同じ明るさ，カラーバランスにすることが要求される。

後者の課題は二つある。一つは，デジタルカメラで撮像した画像，ネガをスキャンした画像が，写真という紙の上に再現されることを考えなければならない。つまり，撮影シーンと紙が，輝度レンジ，色再現域共に大きく異なる中で，撮影者が記憶した撮影シーンの見えを紙の上に再現することが要求される。もう一つは，被写体を美しく再現したいという本質的な要求である。つまり，前段の処理より人物の肌色が常に同じ明るさ，カラーバランスになっていることを前提に，記憶色といわれている人物の肌色を撮影者や被写体の意図に合わせて好ましく再現する。さらに，空色や草木の緑色などの記憶色も好ましく再現する。このためには，多数の撮影シーンについてデータを蓄積，解析することにより再現ノウハウを抽出することが必要となる。

さらに，人物の肌色はネガの場合，銀塩感材特有の粒状性のためにザラツキが生じやすく，見えとして全体にシャープ感が必要とされる中で，滑らかさが求められる。たとえば，Fig. 4のような人物の撮影データがあったとする。デジタルカメラで室内の人物を撮影した画像だが，ストロボが光っていない。そのため，タングステン光源の影響によってカラーバランスがオレンジ色となり，さらにアンダー露出であるため暗い。このような場合，被写体の置かれている環境がタングステン光源であり，被写体が暗いということを判断した上で，オレンジ色を取り被写体を明るく再現しなければならない。次に，撮影シーンと紙の見えとが一致するようにコントラスト感を持たせ，肌色を好ましい色に再現する必要がある。最後に，肌のザラツキは抑制しながら全体にシャープ感を出す必要がある。

Fig. 4 Effect of Image Intellgence™ for a candid photo.

このように，画像ごとに被写体の置かれている撮像状態を把握し，画像を美しく再現するための画像処理を行えば好ましい写真が得られる。しかし，露出，光源種やライティング条件の調整を行ない，撮影シーンと紙の見えの一致，好ましい肌色を再現する画像処理パラメータを設定することは容易でない。画像処理パラメータの数は重要なものだけでも十種近くあり，さらに細かい調整には数十のパラメータ設定があるためである。

画像ごとに適切なパラメータ設定を行うことは熟練を要する作業である。ラボ機器を操作するオペレータは必ずしも熟練した人ばかりではないし，短時間で多数画像を処理する必要があったため，早くから画像処理パラメータ設定の自動化が望まれていた。

4. シーン解析技術と画像表現技術

4.1 Image Intelligence™技術

自動画像補正は，画像解析に基づいて撮影条件や被写体の内容を認識した上で，撮影者や被写体の意図や好みを加味し，自動で画像処理パラメータを設定する技術である。ここにおけるImage Intelligence™技術の動作について説明する。

Image Intelligence™は，2つの技術で構成されている。一つは，撮影画像データからさまざまな画像の特徴を調べることにより撮影条件や被写体を解析するシーン解析アルゴリズム，もう一つは，解析結果に基づいて最適な画像処理パラメータを設定し，画像変換を行う画像表現アルゴリズムである（Fig. 5）。

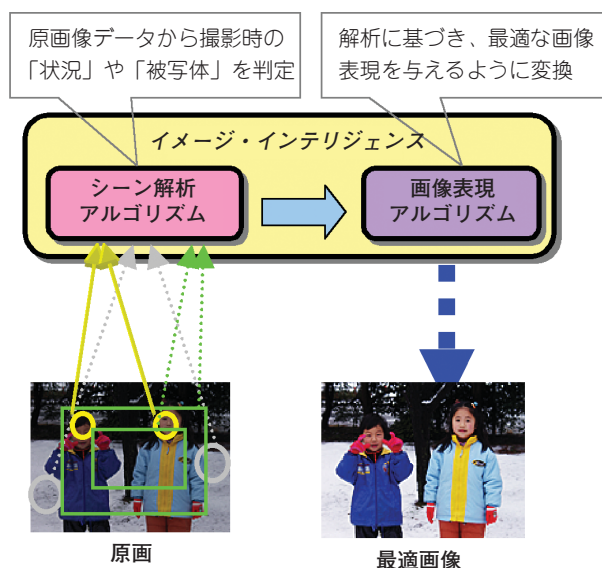



Fig. 5 Technologies composing Image Intelligence™.

4.2 シーン解析アルゴリズム

シーン解析アルゴリズムには，撮影画像データから被写体を判定し，露出，光源種，ライティング条件などの撮影条件を推定する処理が組み込まれている。たとえば，色情報や形状の特徴を使って，画像中から人の顔らしい特徴を持つ部分を抽出する（Fig. 6）[7]。抽出された領域について明るさや色分布を解析することで，主要被写体が人物なのか否か，人物がアンダーなのかオーバーなのか，カラーバランスが適正かどうかなど重要な情報が得られる。そのほかに，画像全体の明るさ分布や色分布の特徴を解析することで，光源種や，順光か逆光かなどのライティング条件も推定できる（光源種・露出・ライティング条件推定技術）。デジタルカメラの場合は，画像ファイルに撮影条件も記録されるため，ストロボを使ったかどうかなどの情報も画像特徴を表わす解析データとして使える。

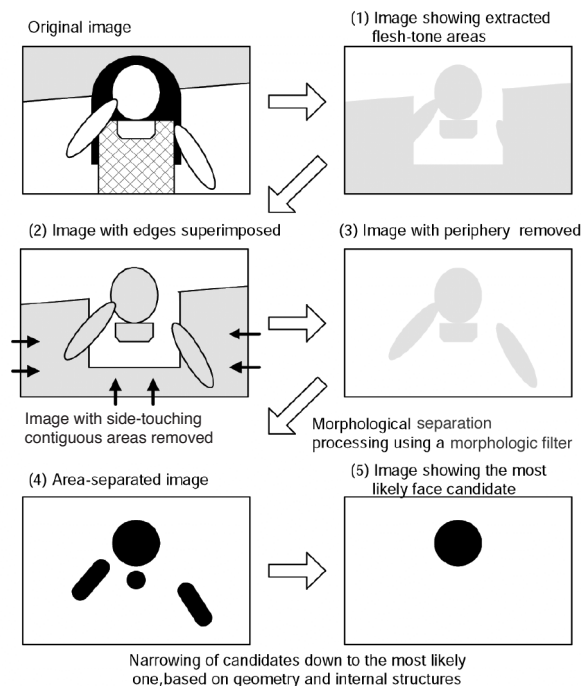



Fig. 6 Face extraction technology.

ポートレート，集合写真，風景，夜景と言ったシーンの違いや，順光か逆光かなどのライティング状態の違い，室内か屋外かの違いは解析データにその特徴が現れる。したがって，これらの解析データを総合的に判断することで，どんな撮影シーンだったかを推定することができる。

Table 1に写真用画像機器に搭載されているシーン解析アルゴリズムの一例を示す。上記技術のほかに，ストロボ光による赤目を自動検出する技術がある。

Table 1 Examples of Scene Analysis Technologies.

シーン解析アルゴリズム	技術概要
1)顔抽出技術	顔の色情報や形状の特徴を使って顔領域を自動抽出する技術
2)光源種推定技術	色分布情報から撮影時の光源種を推定する技術
3)露出推定技術	明るさ分布情報から撮影時の露出を推定する技術
4)ライティング条件推定技術	明るさ分布情報などから撮影時のライティング条件（逆光，ストロボなど）を推定する技術
5)赤目検出技術	ストロボ光による赤目を自動検出する技術

4.3 画像表現アルゴリズム

画像表現アルゴリズムには，シーン解析で推定された露出，光源種，ライティング条件に基づき，主要被写体に最適な明るさ，カラーバランス，ライティング条件を実現するための明るさ，ホワイトバランス，階

調補正量を求める（明るさ/ホワイトバランス/階調補正技術）。撮影シーンと紙との見えの一致をねらったコントラスト感や有彩色の彩度アップ感をねらった処理（階調設計技術），撮影者や被写体の意図を反映した好ましい肌色，空色，緑色を再現する色補正処理などが組み込まれている（3D色再現補正技術）。

さらに望ましい写真表現を得るための画像処理も組み込まれる。たとえば，画像データを周波数帯域に分けて帯域別にシャープネス強調度を調整する手法は，肌のざらつきやノイズを低減させ，かつ髪の毛などのディテールやエッジ部を良好に再現する効果がある（ハイパーシャープネス技術）。また，画像データの低周波と高周波成分でコントラスト強調の仕方を変えることで，逆光シーンにおいて人物の顔と背景の両方を最適な明るさとコントラストに仕上げることができる（ハイパートーン技術）。

Table 2に写真用画像機器に搭載されている画像表現アルゴリズムの一例を示す。上記の技術のほかに，アーチファクトを低減化した拡大縮小技術，赤目を検出した後に赤目を自動補正する技術がある。

画像解析で得られるシーンのさまざまな特徴量と，上記画像表現アルゴリズムで設定される画像補正処理パラメータとの対応関係は，多数の写真撮影画像データを蓄積，分析することにより求められており，多様な撮影シーンに対して最適な補正処理を施すことができる。

Table 2 Examples of Image Expression Technology.

画像表現アルゴリズム	技術概要
1)明るさ／ホワイトバランス／階調補正技術	露出，光源種，ライティング推定情報に基づき，適正な明るさ，ホワイトバランス，階調の補正量を求める技術
2)階調設計技術	肌色再現，コントラスト感，有彩色の彩度アップ感など，写真としての基本的な画質を再現する技術
3)3D色再現補正技術	肌色，草木の緑，空色などの記憶色を好ましく再現する技術
4)ハイパートーン技術	従来プロ写真分野で行われてきた覆い焼き技術のように原画像の特定部分の濃度を変化させる技術
5)ハイパーシャープネス技術	画像のエッジ部と平坦部を自動分離し､エッジ部は強調し平坦部はざらつきを抑える技術
6)アーチファクト低減拡大縮小技術	アーチファクトの発生を抑えた画像の拡大，縮小技術
7)赤目補正技術	原画像から検出された赤目を適正に補正する技術

4.4 FDiデジカメプリントシステムの場合

シーン解析アルゴリズムと画像表現アルゴリズムを搭載したFDiデジカメプリントシステムの例をFig. 7に示す[8]。

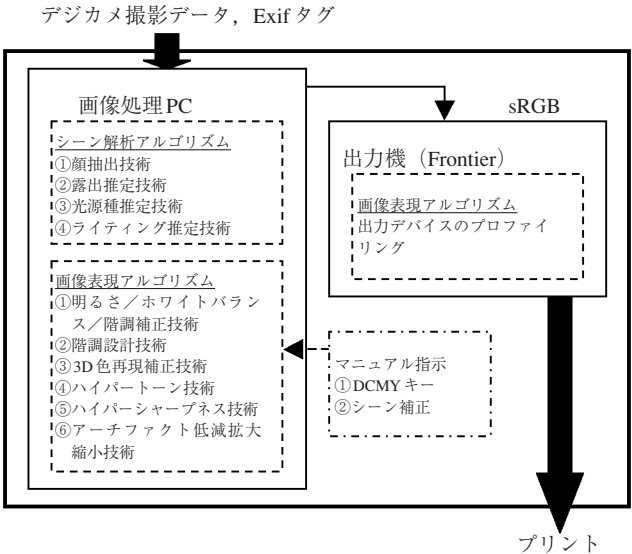



Fig. 7 Scene analysis and image expression algorithm in the FDi digital still camera print system.

このシステムは，画像処理PCでデジカメ撮影データを画像処理し，一般ユーザーが美しいと感じる画像（sRGB）を生成し，そのsRGB画像を出力機Frontierへ送りプリントを生成する。画像処理PC，および出力機内のシーン解析，および画像表現アルゴリズムの技術概要は前節で述べたとおりである。

5. 自動画像補正技術の効果

自動画像補正技術の効果は，さまざまな被写体やさまざまな撮影条件下で得られた多数の撮影画像データに対して，適切に仕上がる割合を算出することで評価する。Fig. 8のグラフは，8つのシーン別にImage Intelligence™に基づく自動画像補正機能を搭載しているFDiデジカメプリント，自動画像補正機能を有しているプリンター3機種で処理したプリント，および自動画像補正機能を使用しないで出力した無補正プリントについて画像補正の適性さを評価したものである。デジタルカメラの撮影画像データの中から，一般ユーザーの撮影分布を考慮して535点の撮影データを抽出，8つのシーンに分類し，分類ごとに適切な仕上がり（合格）となる割合APR（＝Acceptable Print Ratio）を求めた。

8つのシーンの分類基準は，一般写真における主要被写体である人物被写体の大きさと撮影条件別に5つに分類し，人物以外の被写体として，風景，夜景，花・静物の3つの分類を加えた。詳細な分類基準をTable 3に示す。

適切な仕上がりか否かの判断は，写真ラボにおける出荷基準に基づいて決定した。明るさ，カラーバランス，階調の3つの画質評価観点を設け，ベテラン評価者数人によりそれぞれ観点から，A（Excellent），B（Good），C（Poor），D（Very Poor）の4ランクで評定を行ない，3つの画質評価観点の内の最悪評定を総合評価とし，上位2ランクを合格とした。なお，プリント方式の差異は合格を左右するものではないことを確認している。

Table 3 Classification Standards for Eight Scenes.

シーン名	シーン内容 撮影条件 時間帯・場所	ストロボ有無	主要被写体	画像点数
人物アップ	—	—	顔 大きい（人物上半身以上）	54
集合写真	—	—	顔 小さい（人物全身像，5，6人以上）	67
逆光人物	晴天屋外	無し	逆光時の人物	49
ストロボ人物	—	有り	顔 中程度の大きさ	108
スナップ	—	無し ストロボ光未到達	顔 中程度の大きさ	147
夜　景	夕方〜夜，屋外	無し	夕景，夜景，ネオンなど（人物無し）	46
風　景	屋外	無し	風景，建物など（人物無し）	74
花・静物	—	—	花，静物，動物，水中など（人物無し）	81

＊ “—” doesn't specify a condition.

この結果から，自動画像補正技術Image Intelligence™は，人物シーンを中心に，写真としての適切な仕上がり割合が一般的な自動画像補正処理より高いことがわかる。特に，逆光人物，人物アップシーンはその差が顕著に表れており，シーンを解析して，最適な画像表現を与える2つのアルゴリズムの効果が出ていることがわかる。

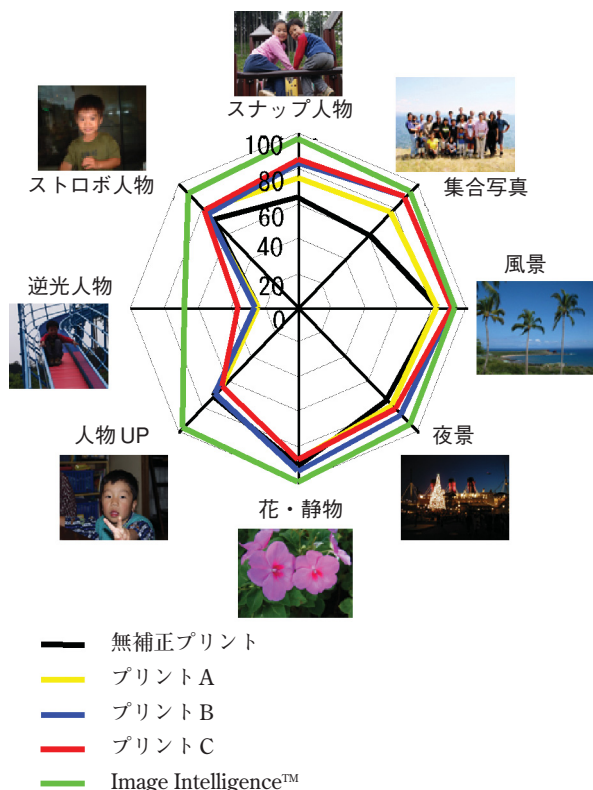



Fig. 8 Comparison of prints by Image Intelligence™ and these with other printers.

6. おわりに

デジタル写真システムにおける画像処理を概観し，デジタルカメラ画像の自動画像補正を例にImage Intelligence™の作用および効果について説明した。

今後，デジタルカメラやカメラ付携帯電話を通し，画像はますますわれわれの身近な存在となることは間違いない。70年の歴史を持つ富士写真フイルムのImage Intelligence™が，今後とも写真，印刷，医療の各分野で画像をユーザーのご要望通りに魅力あるものに変え，画像処理機器の発展とともにわれわれの社会生活に潤いを与えるものと考えている。

参考文献

1) ファジーオートセットアップ
(a) 竹本，宮川，福井. 印刷用カラースキャナにおけるファジー理論を用いたオートセットアップ. 第22回画像工学コンファレンス予稿集. 1991.
(b) 岡本高弘. LuxScan4500 Ⅱにおけるオートセットアップ. 日本印刷学会誌. **31** (1), 1994.

2) CMS
(a) 島崎　治. 富士フイルムが考える印刷用CMS技術. Professional DTP. 2001年6月号.
(b) 珠川. 網点型カラープルーファーのための高精度カラーマッチング技術. 2000年日本印刷学会秋期研究発表会講演予稿集.
(c) 珠川ほか. カラーマネージメントによる印刷色ばらつきの補正の検討. 2001年日本印刷学会秋期研究発表会講演予稿集.
(d) 白井ほか. 日本印刷市場における標準印刷物を求めて. 1997年日本印刷学会秋期研究発表会講演予稿集.

3) Co-Re Screen
(a) 井上義章. 新しいデジタルスクリーニング技術の画像品質.印刷学会誌. **38** (6), 30-34 (2001).
(b) 井上ほか. Co-Re SCREENING技術の開発. 2001年日本印刷学会 第107回秋期研究発表会講演予稿集. 110-113 (2001).
(c) 井上義章. 低解像度高線数網点（Co-Re SCREENING）の開発. 富士フイルム研究報告. No.48, 65-70 (2003).

4) EDR
中島延淑ほか. FCRシステムの濃度/画像レンジ自動設定機能（EDR）. 富士メディカルレビュー. No.2, 34-48 (1994).

5) DRC
石田正光. デジタル画像処理. 富士メディカルレビュー. No.1, 21-46 (1993).

6) マンモCAD
武尾英哉ほか. 乳房CR画像診断支援（CAD）技術の実用化へ向けたプロトタイプシステムの開発. 富士メディカルレビュー. No.9, 34-47 (2000).

7) H.Nakamura. Digital Image Processing for the Frontier350 Digital Minilab. IS&T The PICS Conference. 1999.
8) 竹本, 大久保. 依田. FDi サービスの色処理アーキテクチャー. 富士フイルム研究報告. No. 46, 29-36 (2001).

（本報告中にある“Image Intelligence”，“FDi”は富士写真フイルム（株）の商標です。）

NTTドコモ公式サイトコンテンツ フォトミラクルの開発

高見堂　賢哉*，鷲尾　和人*，菅沼　陽史*，羽田　典久*，乾谷　正史*

Development of PHOTO MIRACLE Service as an NTT DoCoMo Official Site Content

Kenya TAKAMIDO*, Kazuo WASHIO*, Hiroshi SUGANUMA*,
Norihisa HANEDA*, and Masafumi INUIYA*

Abstract

Authors have been developing software content services for mobile phone customers. Unlike camera films, digital images do not always take on the form of print; rather they are left in media just as digital data without being used for further applications. We must explore a new concept in order to expand the applications of digital images. As an answer, we have developed "Photo Miracle" service for camera-mounted mobile phone users.

Due to many limitations of mobile phone service development, we had to overcome many kinds of problems, among which the biggest one was to reduce the designer's burden by developing a software library including a lot of utility functions. In this paper, we will describe what kind of service we have begun, and how we developed it.

1. はじめに

筆者らは，カメラ付き携帯電話を利用したコンシュマー向けのコンテンツサービスの開発に従事している。近年のデジタルカメラの発展に加え，各携帯電話キャリアのカメラ付き携帯電話の普及により，デジタル画像を手軽に撮影できるようになってきた。これらデジタル画像はこれまでのフィルム写真とは異なる，以下の特性をもっている。

・フィルムと違いプリントを主目的としていない。

・撮った画像は記録するにとどまっており，その利用方法は未開拓/未発達の分野である。

したがって， コンシュマー向けデジタル画像の分野でビジネスを展開していくには，「デジタルならでは」の楽しみ方を模索する必要がある。

さて，各社カメラ付き携帯電話用に画像を使ったさまざまなコンテンツが提案され実運用もされているが，以下のようなさまざまな制限から期待されるほどの成功は収めていない。

・携帯電話のローカルな処理能力が貧弱なため，画像処理などの重たい処理はサーバ側での処理が必要となり，データ通信のためのパケット代がかかる。

・プログラムサイズを30～100KBに制限される。

これらを打破して，新しいコンテンツを定着させるには生活習慣として利用されるような，飽きのこないサービスが必要となる。

そこで，筆者らは株式会社アイ・エム・ジェイと共同で，カメラ付き携帯電話で撮影した画像を用いて楽曲と共に動画のように見せる“フォトミラクル”を開発した。“フォトミラクル”とは，デジタルならではの機能を活用し，静止画にはなかったまったく新しい画像の表現手段を提供するサービスである。ユーザーは簡単な操作で，驚くほど完成度の高い，自分だけの動くフォトクリップを作ることができる。

本報告では，2章でサービス概要，3章で開発概要，4章で今後の展開について述べる。

（フォトミラクルは2003年4月よりドコモ504iS向けにサービスを開始した。）

2. サービス概要

NTTドコモ公式サイトコンテンツは，ドコモの厳正な審査を通ったアプリの総称であり，標準メニューからサービスに入ることができるため，ユーザーにとって最

本誌投稿論文（受理2003年12月3日）

＊富士写真フイルム（株）電子映像事業部
〒351-8585 埼玉県朝霞市泉水3-11-46
＊Electronic Imaging Products Division
Fuji Photo Film Co., Ltd.
Senzui, Asaka, Saitama 351-8585, Japan

も入会しやすいアプリである。フォトミラクルは当社のサービスとして初めて公式サイトに採用されている。また，ドコモ社の課金サービスを利用しており，1ユーザーあたり月額300円の会費をいただいている。

2.1　サービス内容

フォトミラクルのコンセプトは，カメラ付き携帯電話で撮影した画像を，あらかじめ用意した，動く雛型フレームに埋め込むことで，自分だけの動くフォトクリップを作成できることである。フレームには曲が同期するようになっているほか，各種画像処理による写真加工機能も備わっている。ユーザーはフレームや写真を変えることにより，さまざまなバージョンのフォトクリップを楽しむことができる。

現行のサービスでは，以下の2種類のサービスを選択できる。

1）スグ@ミラクル

写真1枚を用いて簡単な動くフォトクリップを作成することができる。完成したフォトクリップは待ち受けに指定することも可能である。Fig. 1にスグ@ミラクルのサンプルを示す。

2）超@ミラクル

複数枚の写真から，動く画像コンテンツを自動生成できる。美白効果やカラーチェンジ，リサイズなどを使った本格的フォトクリップである。Fig. 2にスグ@ミラクルのサンプルを示す。

Fig. 1　Image samples of Sugu@Miracle.

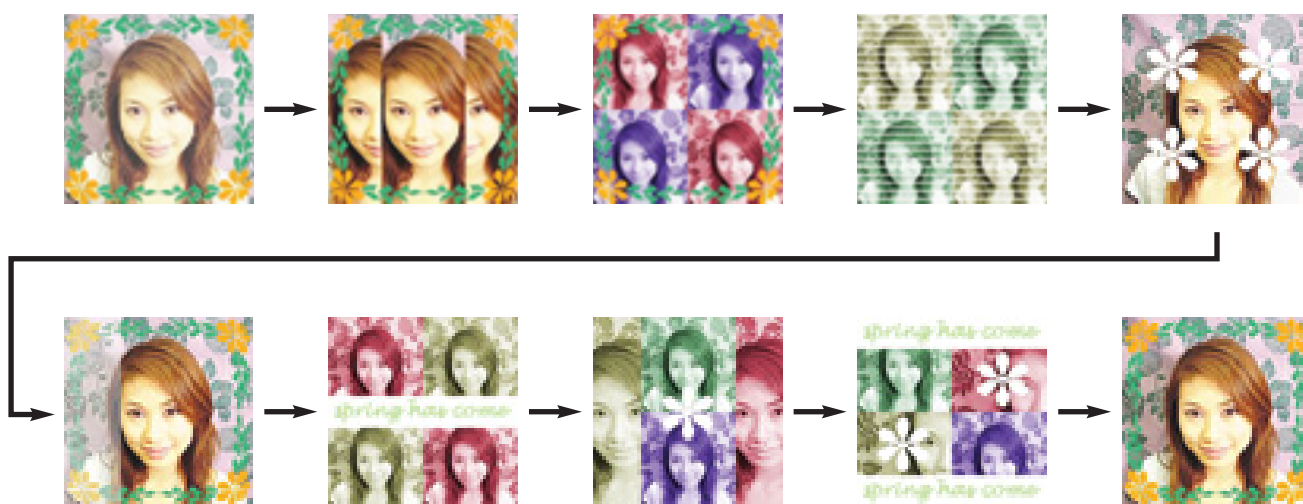



Fig. 2　Image samples of Cho@Miracle.

2.2　システム構成

1）スグ@ミラクル

サーバに用意された雛型フレームを携帯電話にダウンロードし，撮影した画像をその雛型に埋め込むことで，動くフォトクリップが完成する。でき上がった作品は，サーバに保存することも可能である。Fig. 3 にシステム構成を示す。

2）超@ミラクル

サーバに用意された雛型フレームを選択し，次に画像を複数枚撮影，もしくは撮影済み画像から選択する。これらの選択画像はサーバに送られ，選択したフレームと共に i アプリに合成された後，携帯電話にダウンロードされる。Fig. 4 にシステム構成を示す。

3.　フォトミラクルの開発

フォトミラクルを開発するにあたって，さまざまな技術的課題があった。3.1 節では主な問題点と対応について述べる。続いて 3.2 節では，フォトミラクル向けに開発したライブラリについて紹介する。

3.1　ソフト開発の制限事項

ドコモ 504iS の主な制限事項とそれらへの対応を以下に示す。

1）CPU パワー制限

携帯端末内での画像処理には，実質的に加減算程度しかできないため，簡易的なアルゴリズムによるセピア処理，色反転処理，美白処理などが限界である。

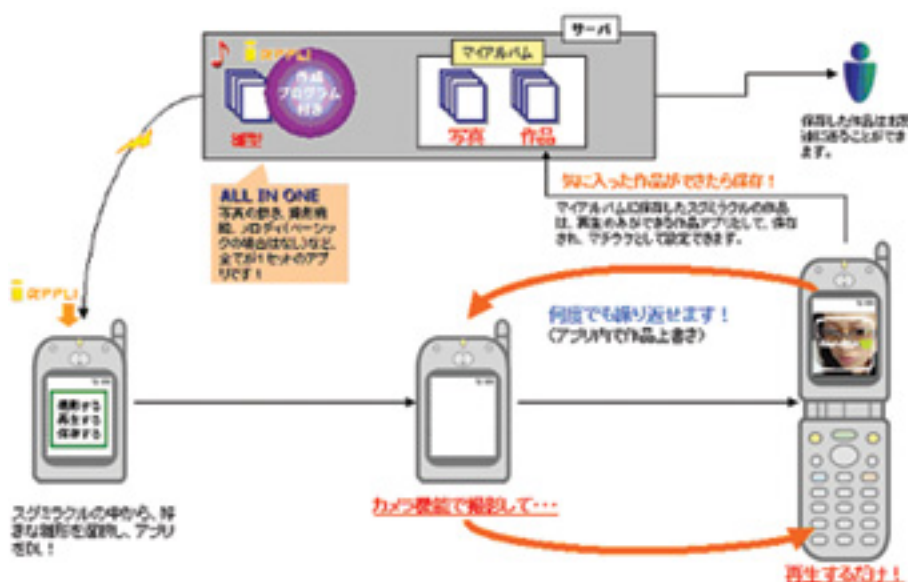



Fig. 3　System view of Sugu@Miracle.

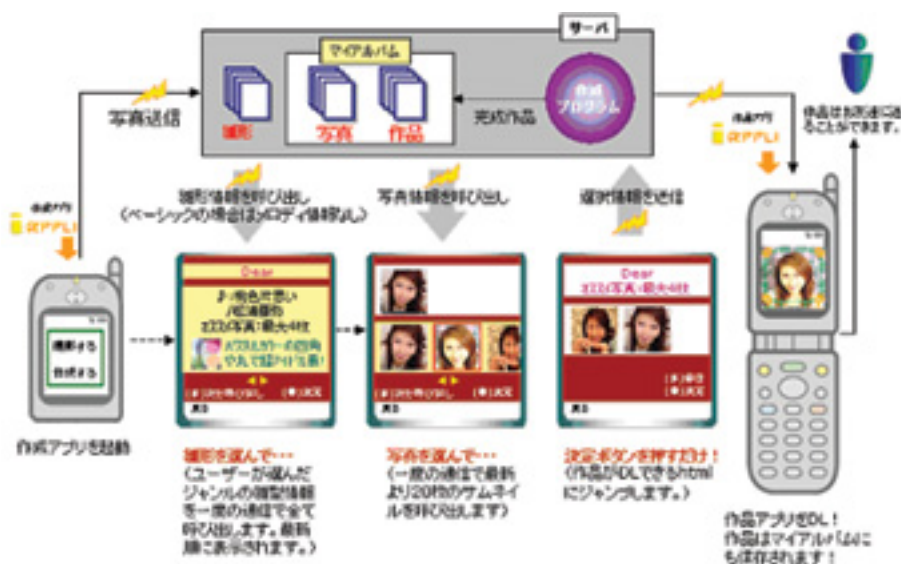



Fig. 4　System view of Cho@Miracle.

よって，当社の高度な画像処理を行うには，サーバでの画像処理が必須となる。スグ@ミラクルにおいては，画像の差し替えのみのため，ローカルな処理で十分であるが，超@ミラクルでは選択画像をすべてサーバにアップロードし，画像処理の上，iアプリに変換してからダウンロードすることにしている。この画像の送受信にかかる時間的・経済的負荷がサービスのマイナス面となっている。

2）メモリ制限

iアプリは最大30KB，スクラッチパッドは最大100KB，ヒープサイズ1.5MBとなっており，これらにプログラムを押し込めるために，可読性を犠牲にしたレガシックなプログラミング上の工夫のほか，減色による画像サイズ縮小などを行っている。今回，フォトミラクル用に開発した画像処理ライブラリの全フィルタにこのファイルサイズ調整機能がついている。

3）アクセス制限

iアプリ間のデータ共有は不可であり，カメラアプリで撮った画像をiアプリで使うこともできない。よってフォトミラクルにおいては，フォトミラクル用に撮影した画像しか使えない。

4）機種間の性能の差異

ドコモ504iSシリーズは，携帯端末メーカー各社から出されているが，その性能にはかなりのばらつきがある。フォトミラクルにおいて最も問題となるのは，音と画像の同期の問題である。すなわち，ある特定機種にあわせてタイミングを調整してしまうと，他機種での動きがおかしくなってしまう。一方，機種ごとに別々のアプリを作るのでは開発負荷が高くなることから，結局各機種で平均的なパフォーマンスが得られるように一つのアプリを調整することで対応している。

5）デザインの制約

機種ごとに画面サイズが違うことなどから，フレームをデザインする段階から，各機種の画面にうまく収まるような配慮が必要となる。これらは人手で行っており，フォトミラクル開発における最も非効率な部分となっている。

以上のように，フォトミラクルの開発にあたっては，さまざまな問題があり，特に，デザインをアプリに仕上げる段階で，データサイズの調整や音との同期など人手に頼らざるをえない作業が存在している。この部分の効率化のために，専用スクリプトやデータ変換ユーティリティなどを作ることでデザイナーをバックアップしている。フォトミラクルで開発した技術的としては，この部分がコアとなっている。今後は開発の効率化によってフレームの生産性をさらに上げていくことを検討していきたい。

3.2　画像処理ライブラリ（サーバ側処理）

コンテンツ内の画像処理は，サーバ側の画像処理ライブラリによって行う。ライブラリは，当社で開発された画像処理ライブラリPixImageLibをフォトミラクル向けにラッピングする形で実装されている（Fig. 5参照）。ここには，3.1節で述べたデザイナーをサポートする各種機能が盛り込まれている。

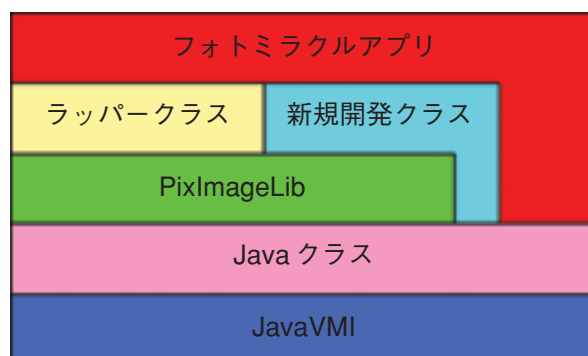



Fig. 5　Structure of the image processing library.

サポートする画像処理を以下に示す。

［ぼかし］

［反転／回転／リサイズ］

［明度変換］

［グレースケール／２値化／反転］

［セピア］

［鮮鋭化］

[擬似透過]

デザイナーからの要請による特殊な処理として，GIFの透過機能を利用した透過処理を加えた。ここではFig. 6の赤い画素部分が透過色に指定されている。フォトミラクルにおいては，デザインセンスを生かすための迅速な画像処理開発も重要な位置をしめている。

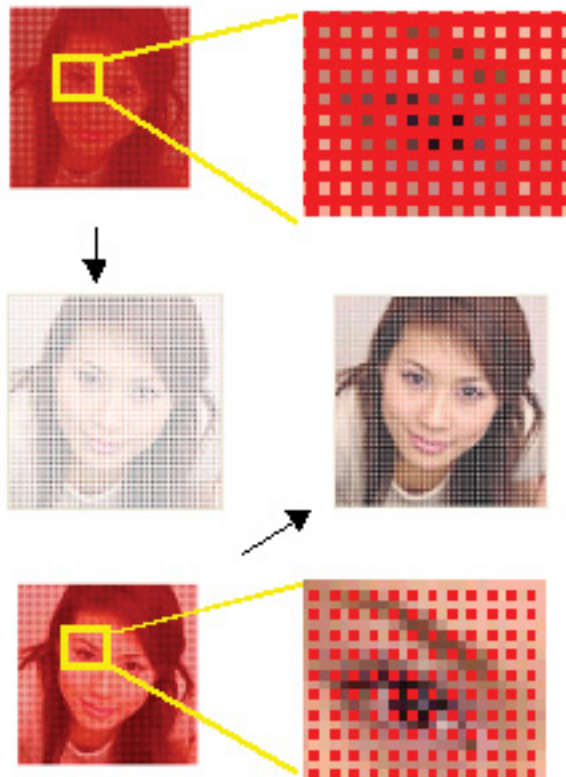



Fig. 6　Example of special orders from designers.

[画像サイズ調整]

携帯電話ではメモリに制限があることから，ファイルサイズの調整機能が必須となる。フォトミラクルでは，色数の削減による画像の幅・高さを変えないファイルサイズ縮小を各画像処理関数に標準装備している。以下に明度調整画像のファイルサイズ削減結果を示す。

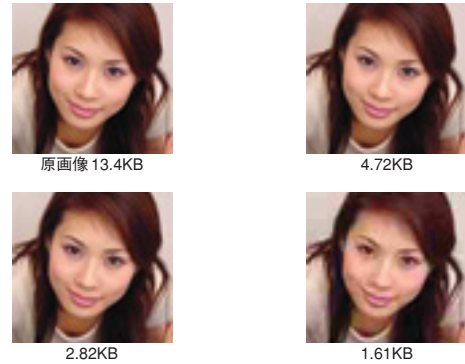



Fig. 7　File size compression by color reduction.

このように，当社の技術により，高さ，幅を変えずに画像のデータサイズを縮小し，かつ画質を最大限保っていることがわかる。

4.　今後の展開

H15年4月のサービス開始以来，コンスタントにユーザー数を伸ばしているが，他のIPからのコラボレーション要請が多いのもフォトミラクルの特徴である。たとえば，携帯電話メーカーサイトとの協業など，さまざまな方向にサービスが広がりつつある。

一方，現行ではドコモ504iS/505i/FOMA（504i相当の性能を持った機種）のみの対応であるが，今後も継続的に新機種や他キャリア端末（AU）への対応を進めることで，対象ユーザー層を広げていく予定である。また，フォトミラクルは今後当社が新しい携帯向けサービスを展開していく際の足がかりとしても捕らえられている。よって，ドコモ以外のキャリアについても対応を進めることで，携帯の分野を幅広くカバーするビジネスに育てていきたいと考えている。

4.1　画像処理フィルターの開発

フォトミラクルへは，当社で開発しているさまざまな画像処理フィルターを今後も継続的に導入していく予定である。

5.　まとめ

デジタル画像の特性を活かした新しいコンテンツとして開発したフォトミラクルについて，サービス概要と開発上のポイントについて報告した。当社の公式サイトコンテンツ第1号として，今後もユーザーの声を反映しながら，さらに機能を拡張していく予定である。

なお，フォトミラクルには，株式会社アイ・エム・ジェイが開発した携帯端末のJAVAアプリ上もしくはサーバー内でテンプレート画像と撮影した写真画像，メロディをシンクロさせる技術「MPV＋CAM（モーションピクチャー＋カメラ)」を採用している。

UDC 655.226.26＋655.226.251.4

無処理サーマルCTP刷版「LD-NS」の開発

青島　徳生＊，因埜　紀文＊，青島　浩二＊，喜多　信行＊＊

Development of Process-less Thermal CTP Plate “LD-NS”

Norio AOSHIMA*, Toshifumi INNO*, Koji AOSHIMA*, and Nobuyuki KITA**

Abstract

The quality and running cost of CTP plates have improved in recent years. LD-NS is a new type of CTP plate that requires no processor or processing chemicals. In other words, it is “process-less” plate.

LD-NS, which has been developed to achieve high image quality and high productivity for short run color printing, has the following features.

1. Image formation based on controlled ablation enables the same press startup as that with the conventional PS plate.
2. The newly developed hydrophilic layer exhibits a high adaptability to various inks and fountain solutions and achieves low dot gain.
3. Plate making completes only by feeding, on the press, a fountain solution and ink onto the laser-exposed surface without using any special chemical.

LD-NS is highly evaluated by customers due to its ease of printing and high productivity. We expect LD-NS to open up a new possibility of CTP plates.

1. はじめに[1), 2)]

近年のレーザ関連，およびコンピュータ・通信技術の発展により，リスフィルムを経ることなくデジタルデータを直接印刷版に出力するCTP（Computer-to-Plate）システムの普及が進行しており，製版・印刷工程の合理化，品質安定化に寄与している。CTPの記録方式はフォトンモード記録（ビジブル）とヒートモード記録（サーマル）とに大別され，後者は，高画質，明室取り扱い性を生かして商業印刷市場の主流となりつつある。

また，印刷業界においては，顧客ニーズの多様化により，小ロット多品種，短納期化が進み，少部数カラー印刷市場が拡大している。これに対し，CTPシステムが果たす役割は大きいが，現行のCTP刷版はアルカリ現像処理を必要とし，品質安定化のための現像液の管理や，現像廃液処理が必須であった。このアルカリ現像処理をなくすること（無処理）ができれば，生産性の向上，刷版品質の安定化，コスト削減，省スペース化，環境負荷の低減などが期待でき，その実現が待たれている。そのような背景から，CTP刷版の目指す究極の姿として，印刷版メーカー各社で無処理CTP刷版の研究開発が行われている。富士写真フイルムは，2000年開催のDRUPAで無処理サーマルCTP刷版の技術発表を行い，2002年よりBrillia LD-NSとして発売を開始した（Photo 1）。

Photo 1　LD-NS

本誌投稿論文（受理2003年10月10日）

＊富士写真フイルム（株）吉田南工場　印刷材料研究所
〒421-0396　静岡県榛原郡吉田町川尻4000
＊Printing Materials Research Laboratory
Yoshida-Minami Factory, Fuji Photo Film Co., Ltd.
Haibara-gun,Shizuoka 421-0396, Japan

＊＊元・富士写真フイルム（株）吉田南工場研究部
〒421-0396　静岡県榛原郡吉田町川尻4000
＊＊Research Dept., Yoshida-Minami Factory
Fuji Photo Film Co.,Ltd.
Haibara-gun,Shizuoka 421-0396, Japan
(Now retired.)

2. コンセプトと特徴

LD-NSは，前述した無処理CTP刷版のメリットを実現する，高画質，高生産性の少部数カラー印刷市場向け無処理サーマルCTP刷版である（Table 1，Fig. 1）。

高解像力，明室での取り扱いが可能なサーマル刷版の特徴はそのままに，アブレーション制御技術を適用した画像形成により，機上現像を感じさせない，従来の印刷版同様の素早い印刷立ち上がりを実現し，調子変動も少なく安定した印刷物を得ることができる。また，インキや湿し水を選ばず，幅広い印刷条件に対応可能である。

Table 1　Plate Making Process of LD-NS.

従来型 PS版	原稿→リスフィルム→面露光→現像→印刷
現行 CTP版	原稿→→→→→レーザ露光→現像→印刷 (デジタルデータ)
Brillia LD-NS	原稿→→→→→レーザ露光→→→→印刷 (デジタルデータ)

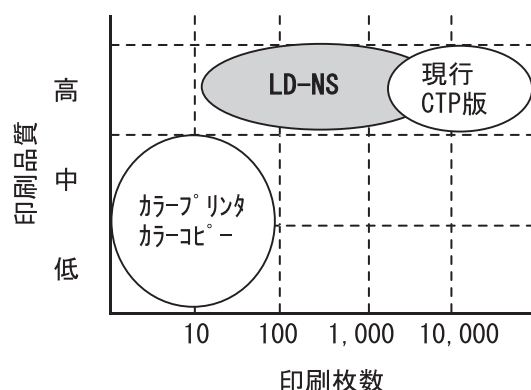



Fig. 1　Target market of LD-NS.

3. 感材層構成と刷版工程

LD-NSは，当社独自の表面処理（マルチグレイン）を施したアルミニウム支持体上に，インキ受容層，親水層を設けてなる。赤外線レーザによる走査露光により，親水層界面付近のインキ受容層のアブレーションを伴いながら，インキ受容層と親水層界面の密着力を低下させ，潜像を形成する。これを，アルカリ現像処理なしに印刷機に取り付け，通常の印刷開始操作を行うことで版面に供給される湿し水やインキで露光部親水層が除去され，製版が完了する。引きつづき，紙を通せば印刷物を得ることができる（Fig. 2）。

このように，表面処理を施したアルミニウム表面に代わる親水性表面，アブレーションを伴う界面剥離による画像形成の点で，従来の印刷版とはまったく異なるものであり，以下に述べるような多くの新規技術が投入されている。

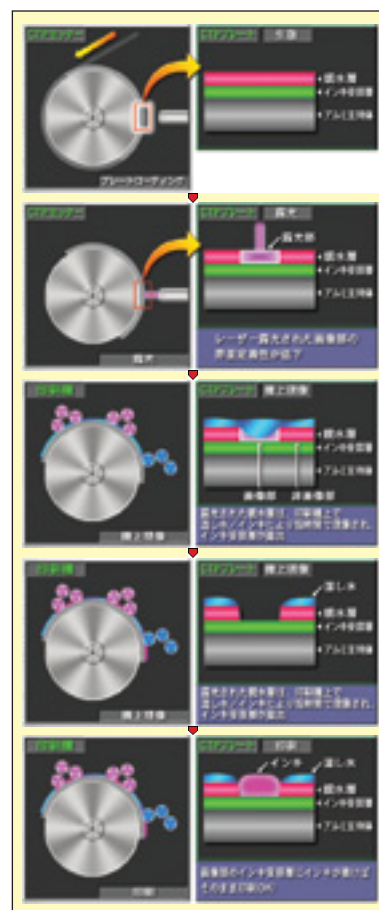



Fig. 2　Cross-section of LD-NS and its image formation.

4. 材料開発

4.1　親水性表面

現在，当社が上市する商業印刷向け印刷版は，マルチグレイン処理したアルミニウム表面を，湿し水受容性の親水性表面として利用している。最適化した三次元的表面形状は，高い次元で印刷性能をバランスしており，これに代わる親水性表面には，新規親水性素材，および表面形状の両面から開発が必要であった。

LD-NSの親水層には，親水性樹脂成分と，広い表面積により高密度に親水性官能基の導入を可能とする無機微粒子からなる，有機・無機ハイブリッド技術を適用した。

表面形状の点では，支持体にマルチグレイン処理したアルミニウムを用い，インキ受容層，親水層を薄層化し，親水性表面にマルチグレイン処理の表面形状を反映させた。さらに，立体構造制御技術も織り込み，微細な三次元形状をも付与した。このような新規技術の導入で，従来の印刷版に匹敵する親水性表面を得た。

4.2　画像形成技術

アルカリ現像処理する従来の印刷版は，露光によりアルカリ現像液に対する溶解性が変化する画像形成機構を用いる。ネガ型では未露光部が，ポジ型では露光部がアルカリ現像液に溶解し，親水性のアルミニウム

表面が露出する。無処理をコンセプトとするLD-NSでは，これに代わる新規な画像形成機構の開発が必要であった。

そこで，アルカリ現像に代え，印刷スタート時に実施する，印刷版上に湿し水とインキを均一に供給する操作に着目した。湿し水とインキは印刷版に接するローラより供給されるため，物理的な力も同時に加わる。LD-NSでは，アブレーション現象によるインキ受容層と親水層間の密着性変化を潜像形成に適用し，わずかな量の湿し水とインキ，および物理的な力による印刷機上での現像処理（機上現像）を可能とした。

アブレーションとは，レーザ照射により物質が高温に加熱され，燃焼・爆発もしくは溶融などによりその一部もしくは全部が破壊されるような物理変化を示す現象である。LD-NSでは，赤外線レーザの露光部で発生した熱の作用で，親水層界面付近のインキ受容層の一部がアブレーションする。これにより，インキ受容層と親水層の界面密着が低下し，物理的な力により容易に親水層が剥離する状態を形成する。この潜像形成には，インキ受容層に含まれるバインダーの熱物性が大きく関与する。たとえば，Fig. 3にガラス転移温度（Tg）が異なるアクリルポリマーバインダーをインキ受容層に用いた場合の感度を示したが，Tgには最適な範囲が存在することがわかる。高すぎるとアブレーション性が低下し，低すぎるとバインダーの溶融状態が持続するため再接着するが，それぞれ密着性の低下が充分発現しないためと考えている。この観点で最適な熱物性を示すバインダーを開発，採用した。

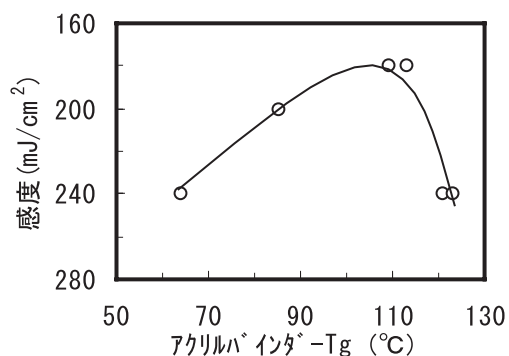



Fig. 3 Relationship between the Tg of the acrylic polymer binder in the ink-receptive layer and the plate sensitivity.

5. 刷版および印刷性能

5.1 網点再現性

Fig. 4，5に，LD-NSと当社サーマルポジ型CTP刷版のドットゲイン量，コントラスト値のデータを示した。コントラスト値とは，下記の計算式より算出される値で，シャドー部（75％）濃度のベタ濃度依存性を表す指標である。

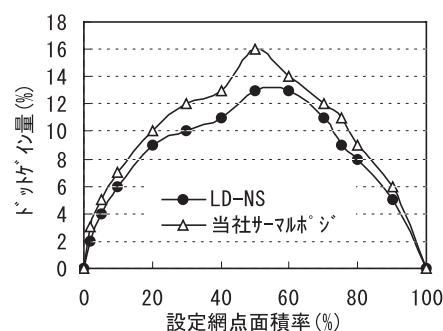



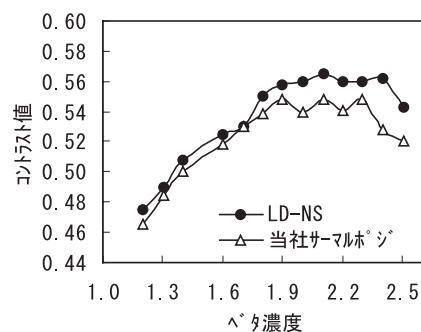
Fig. 4 Dot gain curve of LD-NS exposed with Trendsetter 3244VX.

ｲﾝｷ：Values-G墨(N)(大日本ｲﾝｷ化学工業製)
湿し水：IF102(富士写真ﾌｲﾙﾑ製)

Fig. 5 Contrast value of LD-NS.

コントラスト値
　＝〔(ベタ濃度) − (75％網点濃度)〕／ベタ濃度

LD-NSは，当社サーマルポジ型CTP刷版と比べ，ドットゲイン量が少なく，コントラスト値が大きい。この結果は，非画像部の親水性が従来のアルミニウム支持体表面に匹敵する性能を有すること，およびインク受容部が凹部となる平凹版型であるためインクが盛れ，印刷安定性に優れることを示すものである。

解像度も175LPI（Line Per Inch）で1～98％を印刷物上で再現可能である。

5.2 機上現像性

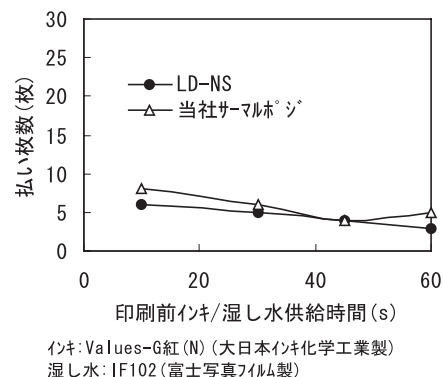
Fig. 6に，印刷スタート時の払い枚数を当社サーマルポジ型CTP刷版と比較した結果を示した。

ｲﾝｷ：Values-G紅(N)(大日本ｲﾝｷ化学工業製)
湿し水：IF102(富士写真ﾌｲﾙﾑ製)

Fig. 6 On-press development performance of LD-NS.

払い枚数は，印刷前のインキおよび湿し水の供給時間にかかわらず10枚未満に収まり，当社サーマルポジ型CTP刷版同等の取り扱いで印刷できることがわかる。画像部への着肉枚数も同様に5枚程度であり，機上現像を感じさせないレベルである。

5.3　汚れ性

Table 2に添加剤としてメジュームを加えたプロセスインキと特色インキに対する性能を示した。特色金インキでは，当社サーマルポジ型CTP刷版と比べ，若干払い性に劣るが，実用上問題ないレベルであり，どちらのインキでも地汚れのない印刷物を得た。

Table 2　Influence of Spot Color Inks and an Additive on On-press Development.

インキ・添加剤	印刷前ｲﾝｷ・湿し水供給時間	払い枚数	
		LD-NS	当社ｻｰﾏﾙﾎﾟｼﾞ
Values-G紅(N)+ﾒｼﾞｭｰﾑ	10秒	5枚	5枚
Super Gold金(女神ｲﾝｷ工業)	10秒	9枚	5枚

また，湿し水量を絞ってもシャドーが絡みにくく，非画像部も地汚れしにくいため，この点でも従来の印刷版と同様の取り扱いで印刷をすることができる。

5.4　性能バランス

対象とする少部数カラー印刷市場に対し，無処理でありながら充分実用的な刷版性能を有し，特に，刷りやすさ，印刷品質に関しては当社サーマルポジ型CTP刷版同等の高い性能を実現した（Fig. 7）。

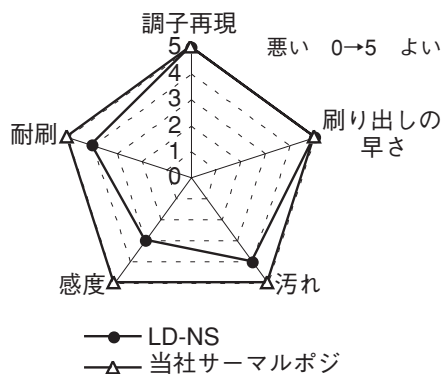



Fig. 7　Performance attainment level of LD-NS in the short-run color printing market.

耐刷性や感度において，絶対性能は当社サーマルポジ型CTP刷版に劣るが，ねらう少部数市場に対しては充分なものである。

6.　まとめ

今後，拡大すると予想される，アルカリ現像処理なしの無処理CTP刷版市場への当社初の商品としてLD-NSを開発した。親水層，画像形成機構に数多くの新規技術を投入し，親水性表面としてマルチグレイン処理されたアルミニウム支持体表面を利用しない設計にもかかわらず，現行の印刷版同等の刷りやすさを実現することができた。お使いいただいているお客様からは，刷り易さと無処理ゆえの高い生産性で高い評価を頂いており，CTP刷版の新たな可能性を切り開く商品として期待できる。

参考文献

1) 立川博道. 日本印刷学会誌. **38** (6), 397-401 (2001).
2) 横家弘明. 日本印刷学会誌. **36** (3), 148-151 (1999).

UDC 655.226.26＋655.226.251.4

デジタル サーマル プレート プロセサー LP940HⅡ，LP1310HⅡの開発

大石　近司＊

Development of Digital Thermal Plate Processors LP940HII and LP1310HII

Chikashi OHISHI*

Abstracts

Fuji Photo Film Co.,Ltd. introduced the new thermal positive platemaking system in the market this spring. The feature of the system is 40% decrease of environment load in terms of LCA (Life Cycle Assessment) compared with current system, making the system more eco-friendly. Specifically we developed a new automatic processors which adopted new two technologies of a developer replenishment method and a hollow floating lid for developer. Mainly owing to these technologies, the life of chemicals tripled with a half amount of chemical waste. A new developer replenishment method maintains the developer activity constant for a long period and the new hollow floating lid controls the carbon dioxide fatigue of developer. In addition, we adopted plastic molded parts for the main body, side racks and many other parts first for this kind of machine to decrease production cost and make it easy for operator to clean the processor.

1. はじめに

近年の平版印刷版の製版技術分野においては，スピードアップ/高画質化/環境負荷低減化のコンセプトのもとに，デジタル化/省プロセス化が進んでいる。ことに，レーザー光で直接描画露光するCTP（Computer To Plate）化が急速に普及している。さらに，次世代の印刷機上現像や無処理刷版，無版印刷の研究も進んでおり，刷版材料/装置メーカー各社が生き残りをかけて激しい開発競争をしている。

富士写真フイルム（株）は，1998年にサーマルポジプレートBrillia LH-PIを，自動現像機（以下，自現機）LP940H及びLP1310Hと，および現像液DT-1/現像補充液DT-1Rと組み合わせたシステム（以下，従来システム）を上市し，さらに，LH-PIⅡ，LH-PD，LH-PFと新製品を投入した。2003年春には，LCA（Life Cycle Assessment）基準の指標である「環境負荷（炭酸ガス排出量）」を従来システム比で40％減少した，新自現機LP940HⅡ，LP1310HⅡ，および新サーマルポジプレートHP-S，現像液DT-2/現像補充液DT-2Rの組み合わせによる新システムを発売したので，自現機を中心に技術的な説明をする。

本誌投稿論文（受理2003年9月8日）
＊富士写真フイルム（株）吉田南工場 印刷材料研究所
〒421-0396　静岡県榛原郡吉田町川尻4000
＊Printing Material Research Laboratory
Fuji Photo Film Co,. Ltd.
Haibara-gun, Shizuoka 421-0396, Japan

Photo 1　Digital thermal plate processor LP940HII.

2. 背景

従来サーマルシステムでは，現像処理能力はLP940Hの場合，1ヶ月または1000m²であり，コンベンショナル ポジ システム（リスフィルムを使用するアナログ系）の3ヶ月または8000m²に比較すると短く，液交換頻度が高かった。また，総廃液量はコンベンショナル ポジシステムの70cc/m²に対し290cc/m²と多く，環境に優しいシステムといえなかった。

また，LP940H，LP1310Hは従来の自現機と同様に，機械構造的には板金の切削と溶接加工で作られていたため，構造が複雑で，現像液交換時の洗浄作業負担，製造コストが大きかった。

また，当社は上記サーマルポジ，コンベンショナルポジシステムをはじめとして，コンベンショナルネガシステム，フォトポリマー CTP システム用にそれぞれ専用の自現機を販売しており，効率が良いといえなかった。そこで，すべてのシステムでベース本体を共通に使うことができ，ユーザー先でもシステム交換可能な新自現機を開発したいと考えた。LP940HⅡ，LP1310HⅡはその第1弾である。

3. デジタル サーマル ポジ システムについて

装置構成は，Fig. 1に示すように露光機（以下，プレートセッター），および自現機からなる。材料構成は，赤外線感応型の平版印刷版および現像液/フィニシング液（不感脂化・版面保護機能を有する）からなる。当社はこれらすべてをトータルシステムとして販売している。

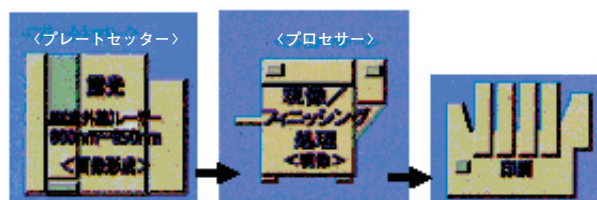



Fig. 1 Plate making system for thermal printing plates.

3.1 プレートセッター

Fig. 2に動作原理図を示す。露光光源は波長800～850 nmのレーザーダイオードを用い，画像信号に応じて点滅させる。版は回転ドラムの外面に装着され，ドラムの回転とレーザーヘッドの移動により2次元平面の露光が行われ，版面に潜像が形成される。富士写真フイルム（株）からは，Luxel Platesetter T-6000，同T-9000が販売されている。

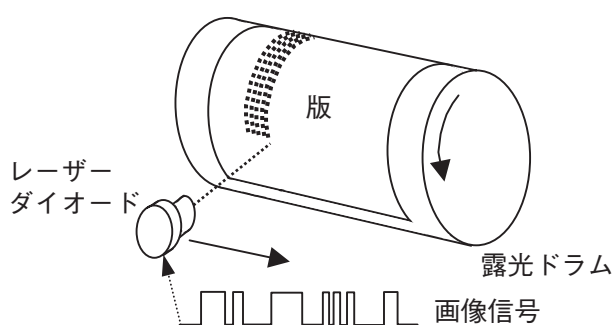



Fig. 2 Exposure to a thermal plate.

3.2 自現機

Fig. 3にLP940HⅡ，LP1310HⅡの基本構造を示す。基本構造は，浸漬型の現像部，シャワースプレー方式の水洗部，シャワースプレー方式のガム部，温風乾燥部からなる。浸漬型現像部は，現像ムラ防止，空気中の炭酸ガスによる液疲労防止，水分蒸発防止に適している。自現機で重要な性能は，均一かつ長期にわたる安定な現像処理が可能であること，処理廃液量が少ないこと，ユーザーが保守しやすいことである。これらの性能について，LP940HⅡ，LP1310HⅡで採用している技術内容については後述する。

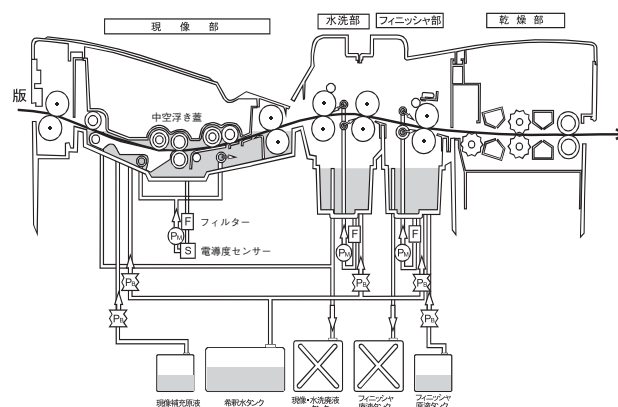



Fig. 3 Sectional view of 940H Ⅱ's section with its plumbing.

3.3 サーマルポジプレート

画像形成原理は1973年にAgfaによって明らかにされた。サーマルポジ感光層組成物にはノボラック樹脂とレーザー光を吸収して発熱する光熱変換物質が含まれ，その熱でノボラック樹脂が加熱されると，樹脂中のOH基の水素結合による会合が減少し，このOH基に沿ってアルカリ現像液が浸透しやすくなって現像液への溶解性が増し，ポジ画像が形成される，と説明された。この場合，化学的変化を伴っていないので画像部と非画像部の溶解性に差をつけにくく，現像安定性は不利となる。この点の克服に技術的な特徴がある。HP-Sは，すでに販売されているLH-PDをさらに進化させ，耐刷性と刷りやすさを両立させたサーマルポジとして完成の域に近づいたプレートとしてユーザーの好評を得ている。

3.4 スタート現像液/現像補充液（DT-2/2R）

DT-2/2Rは，D-ソルビトールカリウム塩や水酸化カリウム，クエン酸カリウム塩を主成分とするpH13の水溶液である。現像補充量は，直接的には現像液中のアルカリ成分量に依存するので，補充量を少なくして廃液量を減少させるためには補充液濃度を高くして溶解能力を上げる必要がある。DT-2RはDT-1Rより倍以上高濃度になっており，補充量の大幅減少効果を有する。

4. LP940HⅡ，LP1310HⅡの特徴と技術

新システムの主な特徴は，a.処理能力の3倍化，b.処理廃液量の半減，c.ユーザー保守性の向上である。特に，aとbによって総廃液量を大幅に減少できたことにより，LCA（Life Cycle Assessment）基準の指標である「環境負荷（炭酸ガス排出量）」を，従来システム比で40％減少することができた。これらの達成に寄与した新技術をTable 1に示し，自現機に関して詳細な説明をする。

Table 1 Features and Technologies of the New System.

新システムの特徴	新しく開発した技術	
	自　現　機	材　料
処理能力3倍化	新自動現像補充制御方式（AAC）	
処理廃液量半減	中空浮き蓋	濃縮現像液 DT-2/2R
ユーザー保守性向上	金型成型本体・側板	

4.1　新自動現像補充制御方式（AAC）

4.1.1　補充の目的

自現機では，現像液/水洗水/ガム液を補充することによって，液交換しなくても長期にわたって処理することが可能となる。なかでも，現像液の補充を正確に行なうことが重要である。補充する目的は2つあり，印刷版を現像処理することによって，有機高分子バインダーを主成分とする感光層の非画像部が現像液に溶解する際に消費するアルカリ分を補償する（以下,「処理補充」と記す）ためと，現像処理を行なわなくても，自現機を放置している間に空気中の炭酸ガスが現像液に溶解吸収されて消費するアルカリ分を補償する（以下,「経時補充」）ためである。さらに，経時補充は,「時間補充」と「日間補充」に分けられ，前者は自現機が稼動中の炭酸ガス吸収を補償し，後者は自現機の電源をオフにしている間（夜間や休日）の炭酸ガス吸収を補償する。新自動現像補充制御方式AAC（Advanced Activity Control）は，上記の処理/時間/日間の各補充の量とタイミングをコンピューターで正確にプログラム制御している。

4.1.2電導度で制御する理由

補充制御する場合には現像液の活性度を知る必要があり，印刷版の自現機では現像液の電導度を測定する。現像原理の観点では現像液のpHを知るべきであるが，高pH領域では電導度の方が変化幅が広く，あらかじめ現像液の組成変化に対する関係を求めておくことにより好適な制御指標となる。また，一般ユーザーが使用する観点でも，電導度の場合は測定センサーの構造が金属電極からなる簡便な構造のため，日常保守性がより優れている。また，DT-2/2Rのように高濃度の場合は，Fig. 4に示すように，スタート現像液と補充液の電導度差が大きくなるため，電導度をプログラム制御する必要性が高くなる。逆に，DT-1/1Rの場合は低濃度のため電導度差が小さくなり，電導度一定管理が可能になる。新自現機の現像液補充装置はFig. 5のようになっており，制御装置内のコンピューターが，版の挿入を検出する信号と内部タイマーによりポンプの駆動信号を出して処理補充と経時補充を行う。

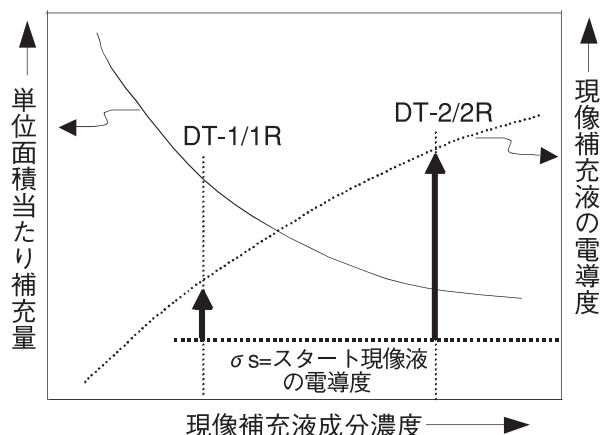



Fig. 4　Respective relationships between the replenishment amount, electric conductivity and replenisher concentration.

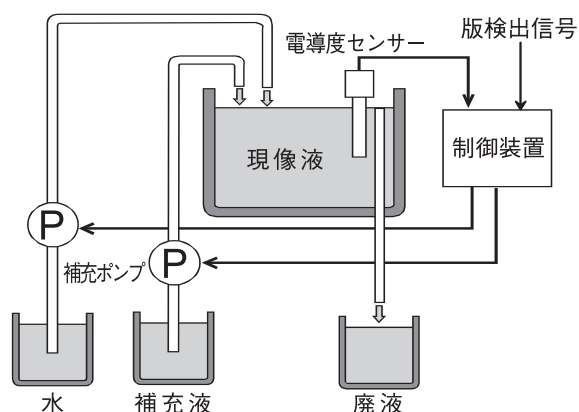



Fig. 5　Replenishment sub-system in LP940HII and 1310HII.

4.1.3　従来システムの補充方式

従来システム開発時は長期処理能力を保証する現像液制御方法がなく，また，自現機には電導度センサーを内蔵していないためプログラム制御ができなかった。そこで，簡易な補充方法として低濃度の補充液を見込み補充し，その量は電導度値が一定になるようにあらかじめ決めた量にした。電導度のチェックは市販のハンディーな電導度計でユーザー自身がモニターし，限度をはずれたら液交換をする。 制御フローチャートをFig. 6(a)に示す。

このため，従来システムでは廃液量も多くなり，また，もともとサーマルポジ感材の現像安定性が低いことに加えて補充量を見込みで補充したので，ユーザーの使用条件や環境条件が変動すると電導度がずれてしまい，現像液の交換が必要になって長期の処理能力を保証できなかった。

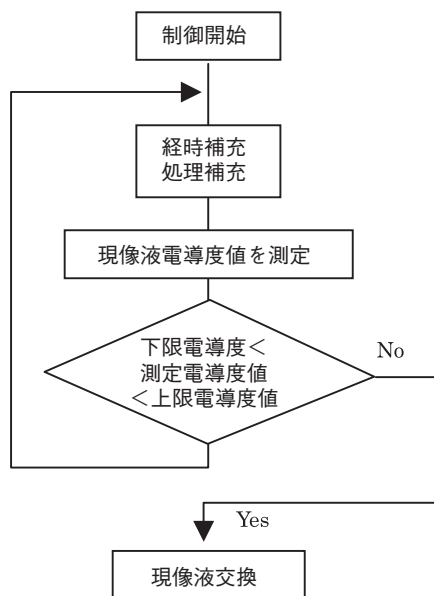



Fig. 6(a) Flow chart of the current replenishment method.

4.1.4 新システムの補充方式

一方，新システムでは新たに開発したAAC補充方式と自現機内蔵センサーで現像液の電導度を計測して最適値に制御するので，長期にわたって安定な現像活性度を維持し，高い製版品質を保つことが可能となった。AAC補充方式の補充制御フローチャートをFig. 6(b)に示す。

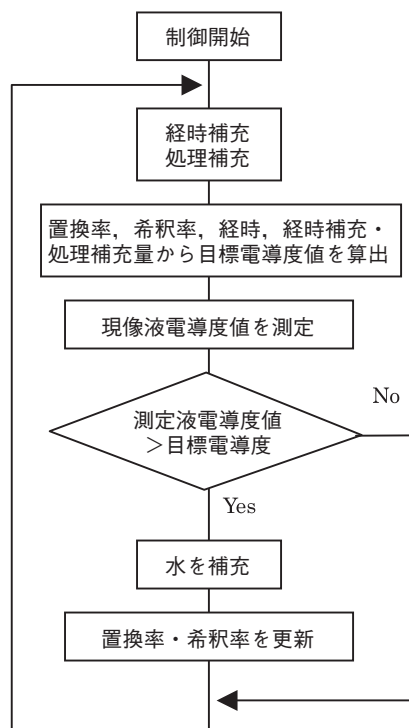



Fig. 6(b) Flow chart of the AAC replenishment method.

このフローチャートからわかるように，新システムでは，処理補充量と経時補充量は，従来システムと同様にあらかじめ定めた補充量を見込み補充するが，測定電導度値が目標電導度値よりも高い場合，すなわち，現像活性度が過度のときに希釈水を添加して最適値に調整する。反対に，測定電導度値が目標電導度値よりも低い場合は，現像活性は目標よりも低いがそのままになる。このようにする理由は，処理頻度，版サイズ，版種，画像面積などの条件が変動しても，この水の添加量を調整することによって正しい現像活性度を維持可能にするためである。そのため，AACでは処理補充と経時補充との量を理想値よりも1割程度多く補充しておき，過剰な現像活性度となる分を水で希釈して調整する。前記条件が大幅に変化した場合，たとえば，広幅の新しい印刷機の導入があった場合にはプリセット値を再設定して対応する。

4.1.5 補充アルゴリズム

補充を繰り返すと，次第に現像槽内の現像液はFig. 7のようにスタート現像液100％の状態から現像補充液と希釈水に置換されていく。この体積比率を置換率（$0 \leqq x < 1$）と呼び，AACでは補充動作が行なわれるたびに再計算され，電導度計算時のベースデータとなる。各補充液の添加された容積は，補充ポンプの運転時間を積算して計算する。この時，実際の現像液は均一に混合されているが，補充液成分を次のように仮定する。すなわち，処理疲労補充液は，感光層のバインダーのみで疲労させてスタート現像液と同じ現像活性度にしたもの，経時疲労補充液は，炭酸ガスのみで疲労させてスタート現像液と同じ現像活性度にしたもの，および現像原液を単に水で希釈してスタート現像液と同じ現像活性度にした希釈現像補充液に分け，スタート現像液と合わせて現像活性度の等しい4つの現像液成分を混合したものと考える。

こうして，補充液成分を処理疲労補充液と経時疲労補充液に分け，経時疲労補充液の体積比を経時疲労率（$0 < f < 1$）とし，全補充液中に占める理想的な現像補充液の体積比をy値（$0 < y < 1$）と決めることにより，4成分の現像タンク内における体積比を計算できる。ついで，あらかじめ求めておいた現像活性度が等しくなる場合の電導度σ_M，σ_{HL}，σ_{LC}，σ_{LB}と，上記のx，f，yを用いてタンク内の測定電導度値σを下記式で計算する。

$$\sigma = (1-x)\cdot\sigma_M + x\cdot((1-y)\cdot\sigma_{HL} + y\cdot((1-f)\cdot\sigma_{LB} + f\cdot\sigma_{LC}))$$

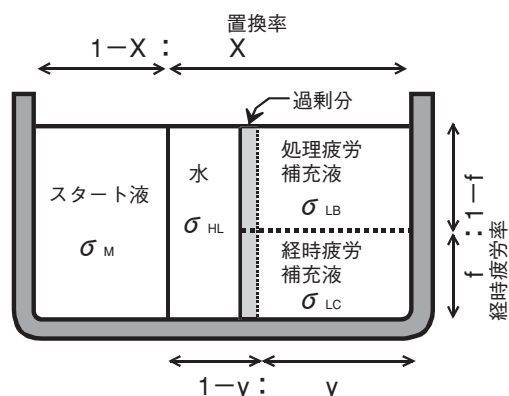
一方，あらかじめx，fおよびyと電導度との理想的な関係を求めておき，これを制御目標電導度値σ_Tとしてσと比較しながら，$\sigma > \sigma_T$の場合に$\sigma \leqq \sigma_T$となるまで水を添加して最適値に合わせる。これにより，現像安定性の低いサーマルポジ系で，廃液量を減少可能な高濃度補充液を用いて現像処理量に応じて電導度値が上昇する場合でも，正確に制御電導度値に追随できて安定な現像活性度の維持が可能となり，処理能力の3倍化を達成した。

σ_{M}＝スタート現像液の電導度　σ_{LB}＝処理疲労現像液の電導度値
σ_{HL}＝希釈現像補充液の伝導度　σ_{LC}＝経時疲労現像液の電導度値

Fig. 7　Developer ingredients in the developing tank.

4.2　中空浮き蓋について

前記の説明で明らかなように，自現機要因で現像処理廃液量を減少させるためには，機械構造的に現像液と空気の接触機会を減少させて経時疲労分を減少させる工夫が必要となる。

この技術の先行例として，富士写真フイルム(株)のコンベンショナル ポジ システム/エコスタブロンPS900VおよびPS1300Vでは，Fig. 8に示すように開口部にメカニカルシャッターを設けて空気の出入りを防止することにより，廃液量削減に効果があった。しかし，可動部の耐久性の点で不利があったので，新自現機ではメカニカルシャッターを廃し，新たな中空浮き蓋を採用した。構造的には，従来の浮き蓋の側壁が装置カバーの天井面に達していて内部が中空の密閉空間になっている。このねらいは，版挿入口と現像絞りロールとの間での空気流動を断ち，かつ，現像液上部の空間の空気容量を最少にして炭酸ガスの絶対量を低減することにある。一方，乾燥部の温風を逆流させないように工夫をしている。以上の施策によってメカニカルシャッターと同等の炭酸ガス遮蔽効果を得た。

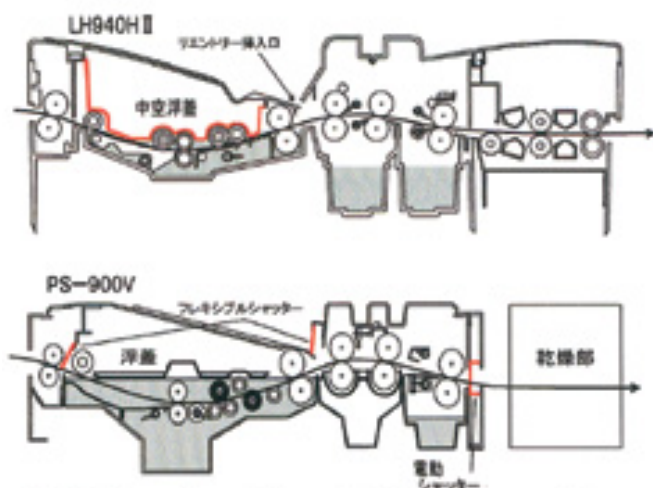



Fig. 8　Comparison of the schemes for CO_2 fatigue prevention in the current and new systems.

4.3　樹脂金型成型本体について

通常，印刷版用自現機はそのサイズ，重量，製作ロット数から板金加工・溶接加工主体で製作された。そのため，部品数，組み立て工数が増えて製作コストが高くなっていた。これに対し，富士写真フイルム(株)ではサーマルシステムをはじめとするほとんどの製版システムで共通プラットホーム化を考え，国内および海外も視野に入れたスケールメリットにより，本体およびパーツに樹脂金型成形品を用いることを考えた。その金型は国内最大級になった。Photo 2にLP-940HⅡのタンク本体，および内部の側板ラックを示す。側板ラックは簡単に脱着が可能になっており，液交換時の洗浄作業しやすくなっている。

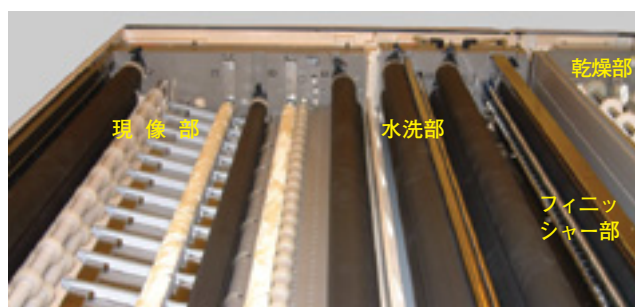



Photo 2　Plastic molded developing tank and side racks.

5. まとめ

長期にわたって処理液の交換を不要化し，現像補充液量を低減したことにより，LCAの環境負荷を40％低減した現像システムを開発した。これに寄与した自現機要因の新技術は，コンピューター制御によるAAC補充方式と中空浮き蓋である。前者は，現像補充後，水を添加して現像液の電導度を最適値に制御することにより，長期間の安定な現像を可能にした。後者は，空気中の炭酸ガスによる現像液疲労を最少にした。

今後は，新自現機の基本構造・機能を用い，他のシステムへも適用して共通化を進めてゆく。

最後に，本開発は富士機器工業株式会社，当社宮台技術開発センター，および当社インフォーメーション営業本部グラフィックシステム部と共同で行われたものであり，ご尽力いただいた方々に感謝いたします。

参考文献

1) 木村 岳司, 河内 幾生, ほか. 富士フイルム研究報告. No. 45, 54-58 (2000).
2) 笹山 洋行, 大石 近司. 富士写真フイルム（株）. 自動現像装置及びその自動現像装置における現像補充液の補充方法. 特開2001-290249. 2001-10-19.
3) 市川 和夫, 吉田 進, 神崎 寿夫, ほか. 富士写真フイルム（株）. 感光材料装置の処理部密閉構造. 特開平11-282142. 1999-10-15.
4) 富士フイルムホームページ. 製品安全データシート (MSDS).

UDC 621.318.1＋546.72 : 546.92＋681.327.66

逆ミセル法による FePt および FePtCu 磁性ナノ粒子の開発

脇　幸吉*，古澤　元一*，小川　恵三*，服部　康志**

Development of FePt and FePtCu Magnetic Nanoparticles by Reverse Micelle Method

Koukichi WAKI*, Genichi FURUSAWA*, Keizou OGAWA, and Yasushi HATTORI**

Abstract

Nanoparticulate FePt, which is highly stable to heat, is an excellent magnetic material for super high density magnetic recording media in the future.

FePt and FePtCu nanoparticles were synthesized by reverse micelle method (H_2O/sodium bis (2-ethylhexyl) sulfosuccinate (AOT)/decane).

FePt and FePtCu nanoparticles obtained by using such a method had monodispersity and homogeneous composition (both coefficients of variation < 10%) were obtained. Also, the average diameter of these particles was freely controlled between 3 to 9 nm. Further, annealing of the FePtCu nanoparticles in an Ar+H_2(5%) gas lowered the temperature for modification from fcc to fct to the range of 350-375°C.

The nanoparticulate FePt and FePtCu media coated on glass substrates had a surface roughness (Ra) of less than 1 nm, showing a magnetic recording capability.

1. はじめに

磁気記録媒体は，光記録との高密度化の競争の中で，年率100％という驚異的な伸びで高密度化が達成されてきた。しかし，最近，100Gbpsiを実現しようとする動きの中で，磁性体の小サイズ化による熱揺らぎの影響で記録情報の消滅が起き易くなることが大きな問題となってきた。そうした中，Sunほか[1]が熱揺らぎに強いFePtナノ粒子を2000年に発表して以来，世界的に注目を集めている。

磁気記録媒体において，高密度化を達成するには，Fig. 1に示したように記録単位を小さくする必要があることが知られている。記録単位が小さくなるのに伴って，①微粒子化と均一性（組成，粒径）を有して低ノイズであること，②小粒子でも十分な出力を有する高出力であること（高飽和磁化），③記録単位当りに十分な粒子数が存在すること，④熱をかけても強磁性状態が超常磁性状態に変化せず安定であること（Fig. 2のイメージ）の4つを満足するナノ粒子が必要とされている。
［熱安定性は磁気異方性定数と粒子体積に比例］

Fig. 1　Unit area required for magnetic recording.

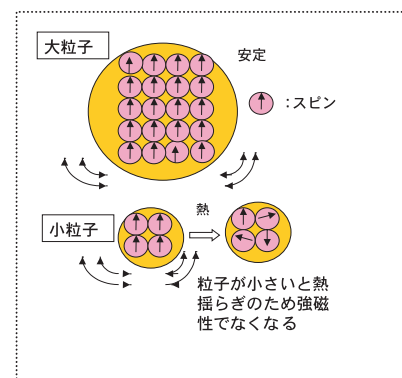



Fig. 2　Thermal fluctuation diagram of small size magnetic particles.

本誌投稿論文（受理2003年10月24日）
*富士写真フイルム（株）足柄研究所
〒250-0193　神奈川県南足柄市中沼210
* Ashigara Research Laboratories, Fuji Photo Film Co. Ltd.
Minamiashigara, Kanagawa 250-0193, Japan
**富士写真フイルム（株）記録メディア研究所
〒250-0001　神奈川県小田原市扇町2-12-1
** R & D Center, Recording Media Products Division, Fuji Photo Film Co. Ltd.
Ohgi-cho, Odawara, Kanagawa 250-0001, Japan

強磁性を示す物質であっても，Fig. 2のように小サイズ化した場合に，熱揺らぎで超常磁性に変化する領域があり，この最小安定径は材料によって異なることが知られている。Table 1でわかるように，最小安定径が小さく，かつ，酸化にも非常に強い粒子としてFePtナノ粒子が注目されている。FePtそのものは古くから知られている物質（バルク）である[3]。

Table 1　Magnetic Properties of Various Materials.

材料	Ku (磁気異方性定数) ($\times 10^7$erg/cm^3)	Ms (飽和磁化) (emu/cm^3)	Dp (最小安定径) (nm)
CoPtCr	0.2	298	10.4
$BaFe_{12}O_{19}$	0.3	―――	9.1
Co	0.45	1400	8
MnAl	1.7	560	5.1
FePd	1.8	1100	5
Co_3Pt	2	1100	4.8
$Fe_{14}Nd_2B$	4.6	1270	3.7
CoPt	4.9	800	3.6
FePt	6.6〜10	1140	3.3〜2.8
$SmCo_5$	11〜20	910	2.7〜2.2

Ref. :　IEEE Trans. Magn., Vol.30, 714-716(1994)[4]. ;
IEEE Trans. Magn., Vol.36, 10-15(2000)[5].

現行ハードディスクは，スパッタによる薄膜磁性体を用いている。これらは，結晶粒界に融合しにくい異元素を偏析させたグラニュラー型を進展させて高密度化を計ってきたが，10～20 n m（変動係数約20 %）が限界といわれており，前述したように，100Gbpsiの壁が超えられない可能性がある。このことからも，FePtナノ粒子は，100Gbpsiを越え1～10Tbpsiをねらう新しい磁性体として注目されている。

2.　FePt系ナノ粒子の液相合成法

FePt系ナノ粒子の液相合成法として，いくつかの方法が知られている。Sunほか[1]は，$Fe(CO)_5$の熱分解と$Pt(acac)_2$のポリオール還元とを併用し，約300 ℃で還流してFePtナノ粒子を合成した。黒部ほか[6]は，ポリ(N-ビニル-2-ピロリドン)(：PVP)またはN-(3-アミノプロピル)ジエタノールアミンの有機保護基を存在させて，エチレングリコール中でFe塩，Pt塩，他を約200 ℃で還流させる方法で，FePtおよびFePtM(M=Sb,Bi,Pb)ナノ粒子を合成した。また，城後ほか[7]は，Fe塩とPt塩の混合水溶液をイソオクタン，AOT（ビス（2-エチルヘキシル）スルホコハク酸ナトリウム）と混合した逆ミセルを$NaBH_4$で還元する方法によってFePtナノ粒子を合成した。

上記のうち，逆ミセルは古くから研究されており，Chemical Abstracts Serviceが提供するScifinder検索によると，1922年には文献に登場している。逆ミセル中での金属還元に関しては，Gotohほか[8]が1978年に発表した，Ag還元の文献が初期のものと思われる。

1～10Tbpsiの磁気記録媒体を達成するためには，FePt系ナノ粒子を熱揺らぎの無い粒径に制御し，かつ，その粒径分布および組成分布を極力狭くする必要がある。さらに，基板上に塗布したものが平滑で規則配列度の高い磁性媒体となる必要がある。

本研究では，上記のナノ粒子の性能を達成するために，逆ミセル法にいくつかの改良を加えて，超高密度記録媒体に使用可能なFePtおよびFePtCuナノ粒子を得ることを試みた。また，合成したFePt，FePtCu系ナノ粒子を用いた電磁変換特性評価可能な磁気記録媒体の作製を試みた。

3.　逆ミセル法によるFePt系ナノ粒子合成

3.1　合成方法

一般的によく知られているミセル（正常ミセル）は，界面活性剤の作用で水相中に油滴を閉じ込めた系を表わす。これに対し，逆ミセルは，界面活性剤の作用で油相中に水滴を閉じ込めた系である。逆ミセルとしては，低沸点である第一石油類のアルカン類を有機溶媒として，AOTを界面活性剤に用いる方法がよく知られている。本研究では，アルカンとして比較的高沸点（174 ℃）で高粘である第二石油類のデカンを用い，界面活性剤として他より溶解度が高いAOTをそのまま用いた。

合成は，Fig. 3の逆ミセル概念図で示したように，N_2ガス雰囲気中で，金属塩の逆ミセル液と還元剤の逆ミセル液を混合，反応させて金属塩を還元する方法で行った。FePtCuの場合は，Cu塩の逆ミセルを別に添加した。還元反応温度は，20～70 ℃とした。反応終了後，洗浄および精製を複数回行い，副生塩，未反応の金属イオン，AOT，などを除去した上で，分散剤を添加してアルカン中に再分散した。

デカン中のAOT濃度は0.7mol/lに固定した。金属塩は錯塩を用いた。水滴中の金属塩濃度は金属塩全体で80～170mmol/lに設定した。また，還元剤は$NaBH_4$を主として用いた。

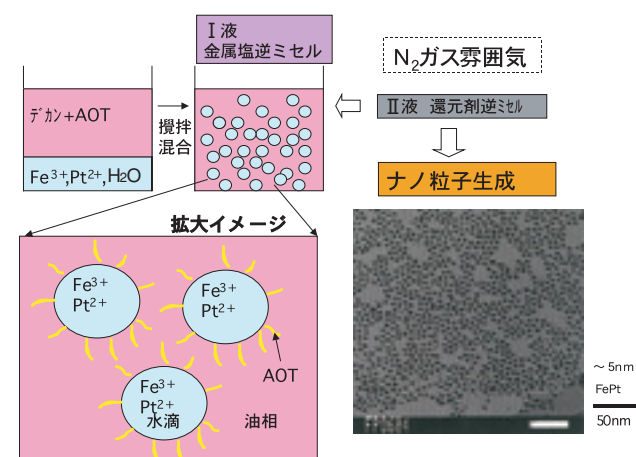



Fig. 3　Preparation of FePt nanoparticles by a reverse micelle reaction.

3.2　粒径の単分散化

粒径の単分散化は，個々のナノ粒子の保磁力を一定にし，膜にしたときの平滑性を良化させて媒体のノイズを低減するために重要である。また，単分散化によってナノ粒子が自己組織化しやすくなり，これによってもノイズが低減し，より高密度の記録が可能になる。

本法のような還元反応が非常に速い難溶性の合金形成における単分散性の向上には，核形成を同時に起こさせるための工夫が必要であり，反応液を瞬間的に均一混合する攪拌条件が重要である。

攪拌力と剪断力が大きく異なるマグネチックミキサー（500rpm）と，乳化用ホモジナイザーの１種であるオムニミキサー（ヤマト科学製；7500rpm）とをFePtナノ粒子で比較した。

マグネチックミキサーでは，Fig.4aに示したように，大きな粒子や凝集粒子が生成してC.V.（変動係数）も57.9％と大きかった。一方，オムニミキサーでは，Fig.4bに示したように，比較的そろった粒子が生成し，C.V.も22.5％と良化した。オムニミキサーにより，反応液が比較的速く均一混合されたためと推察される。

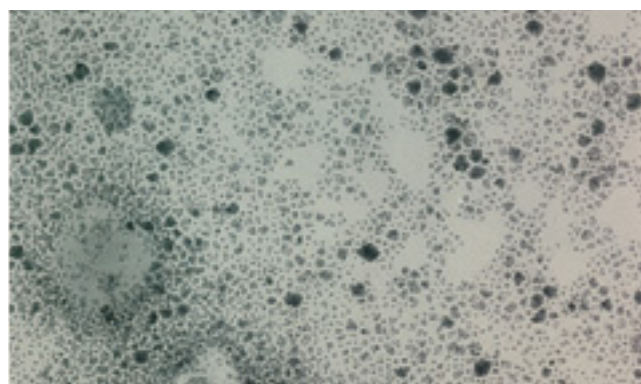



Fig. 4a　FePt nanoparticles prepared with a magnetic mixer.

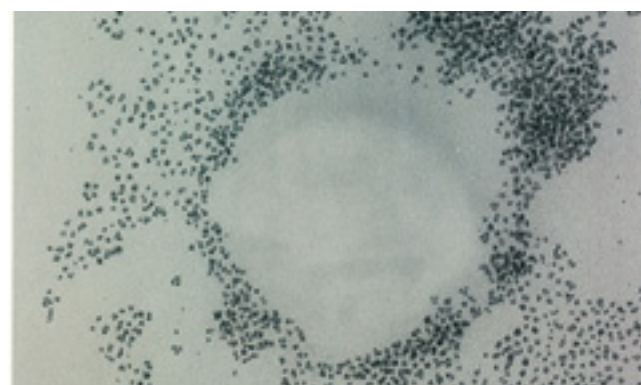



Fig. 4b　FePt nanoparticles prepared with a special Omni mixer.

前述したSunほか[1]や黒部ほか[6]の文献で示されるように，反応中のナノ粒子の合一や凝集を防ぐため，分散剤があらかじめ添加されていることが一般的である。

本法では，分散剤としてオレイルアミンやオレイン酸を用いているが，初期還元反応時（核形成）の分散剤の効果をFePtCuナノ粒子について調べた。分散剤量を金属塩に対して，添加なし，オレイルアミン37.3 mol%，373 mol%と変化させて粒径分布を調べた結果，Fig. 5a～5cに示したように，単分散性は，予想外に，添加無しが最も良好であった。

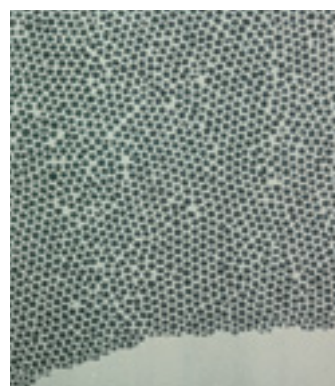



Fig. 5a　FePtCu nanoparticles prepared without dispersing agents.

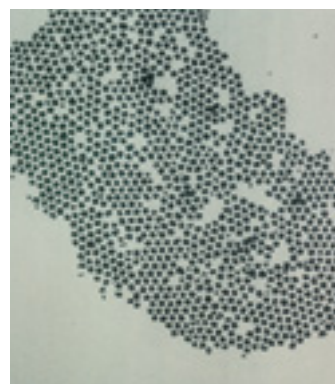



Fig. 5b　FePtCu nanoparticles prepared with 37.3 mol％ oleylamine.

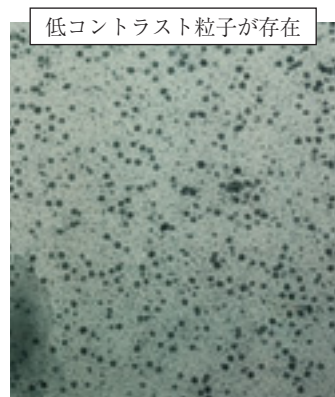



Fig. 5c　FePtCu nanoparticles prepared with 373 mol％ oleylamine.

Fig. 5a～5c の平均粒径と C.V.（変動係数）を Fig.6 にまとめた。この図から明らかなように，核形成時の分散剤は，粒径と単分散性の両方に大きく影響していることがわかる。

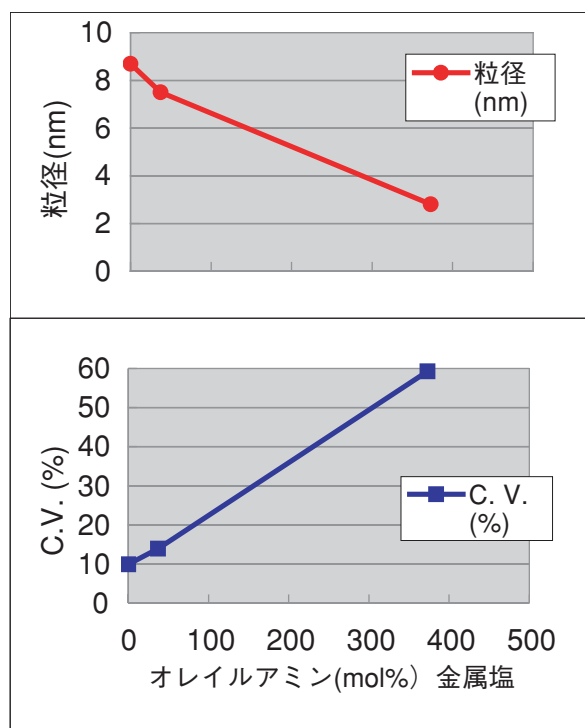



Fig.6　Grain size and monodispersity vs. oleylamine amount used for nuclear formation.

後述の組成均一化にも関連するが，核形成時に分散剤を多く添加すると，核を安定にし過ぎて，その後の Fe や Pt，または Cu を取り込む成長が起きにくくなり，粒径分布を広げると推察される。

3.2　粒子間組成均一化

本法では，核形成時において，Fe 塩は Pt 塩より還元されやすいため，初期の粒子には Fe 含量が多く，その後の粒子成長時に Pt が徐々に粒子中に取り込まれることが Fig. 7a の組成変化から示唆される。また，FePtCu の 3 元系でも同様であることが Fig. 7b から示唆される。

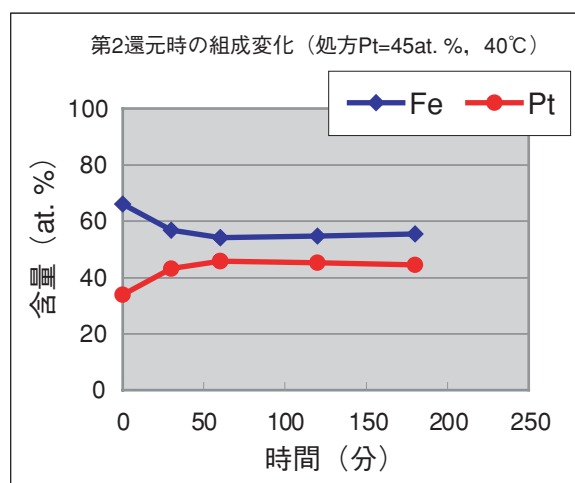
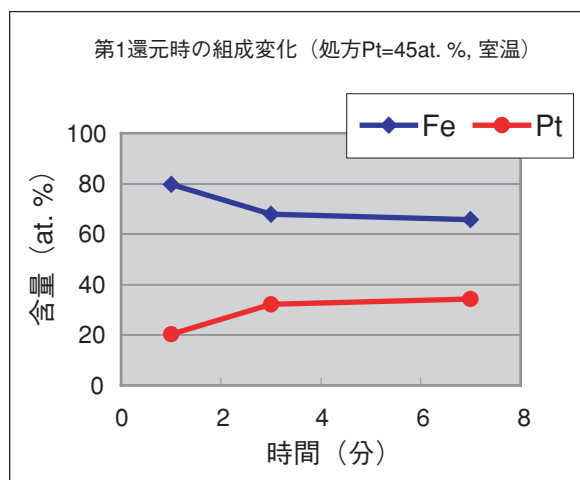



Fig. 7a　FePt nanoparticles composition change in the first and second reduction processes (measured with ICP).

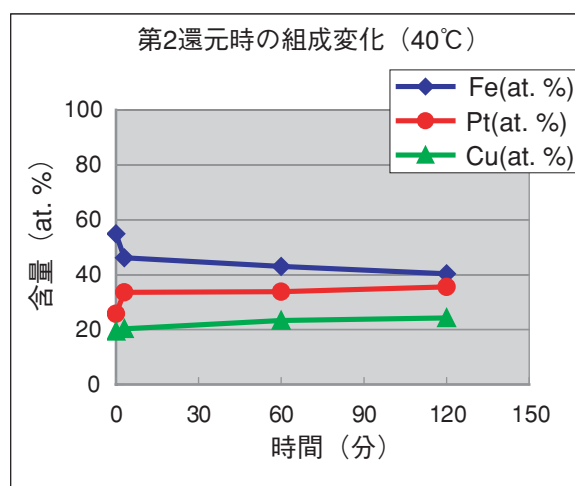
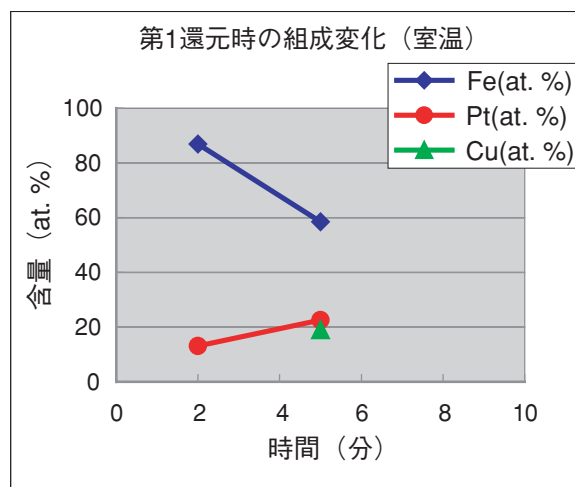



Fig. 7b　FePtCu nanoparticles composition change in the first and second reduction processes (measured with ICP).

粒子間組成の均一化を図るために，前記の単分散化で述べたことも含めて，（a）核形成時の分散剤を無くす，（b）還元された Pt や Cu が，核の上で成長するように，核表面の還元性状態を維持するための補助還元剤を追添

加する，（c）Pt あるいは Cu との酸化還元反応によってイオンとして残る可能性のある Fe イオンを最終的に系外に取り去るために，キレート剤を添加する，の3つを行った。

Fig. 8a ～ 8h に示すように，上記の（a），（b），（c）を実施することで，未対策に比べて粒子間組成が均一な FePt および FePtCu ナノ粒子を得た。特に，未実施で存在する Fe 主成分の低コントラスト粒子が，（a），（b），（c）の実施によって消えていることがわかる。

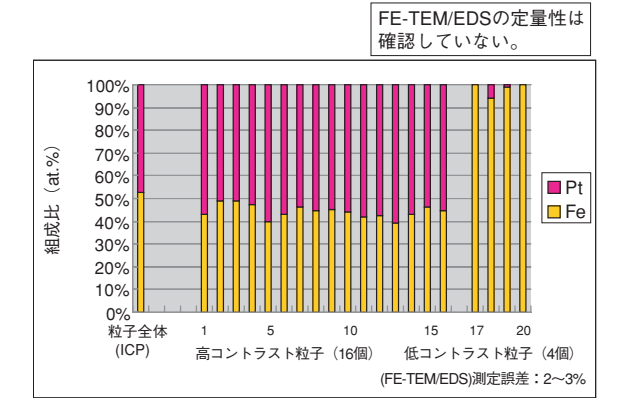



Fig. 8a FePt composition without the homogeneity-enhancing measures.

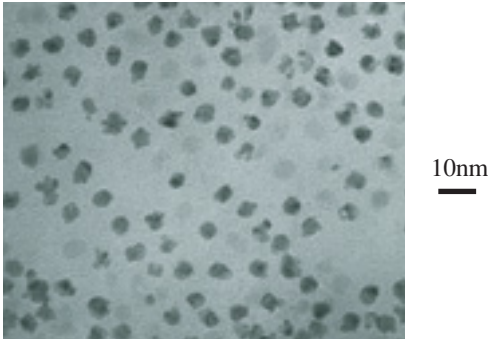



Fig. 8b FePt nanoparticles without the homogeneity-enhancing measures (TEM image).

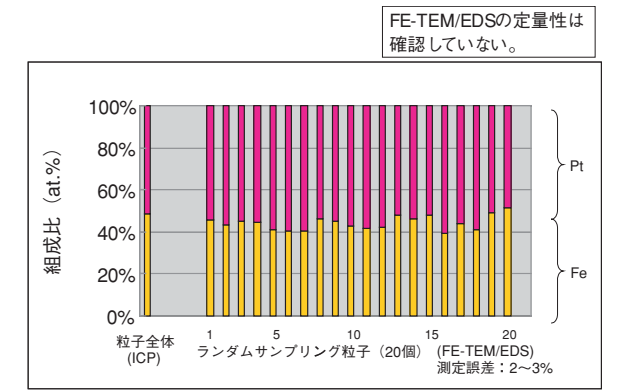



Fig. 8c FePt composition with the homogeneity-enhancing measures.

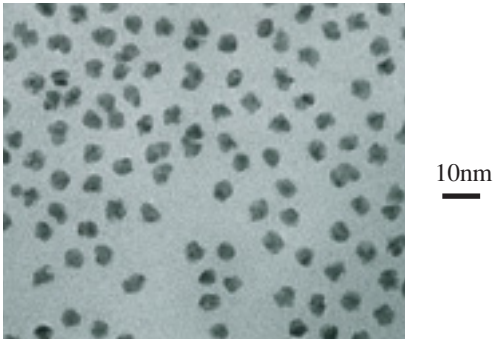



Fig. 8d FePt nanoparticles with the homogeneity-enhancing measures (TEM image).

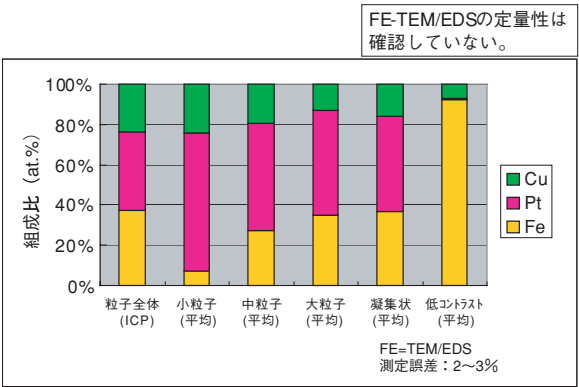



Fig. 8e FePtCu composition without the homogeneity-enhancing measures.

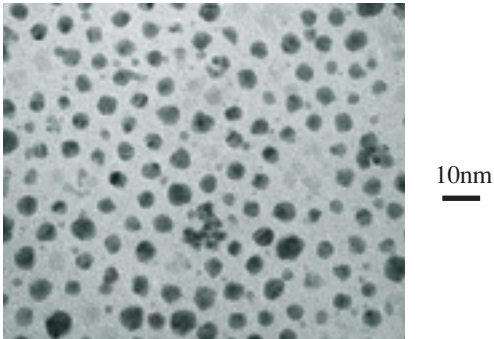



Fig. 8f FePtCu nanoparticles without the homogeneity-enhancing measures (TEM image).

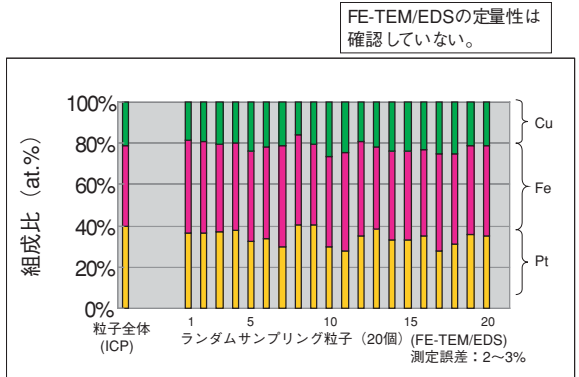



Fig. 8g FePtCu composition with the homogeneity-enhancing measures.

Fig. 8h FePtCu nanoparticles with the homogeneity-enhancing measures (TEM image).

3.3 粒径制御

粒径は，磁気記録媒体に合った硬磁性を示す安定サイズの磁性体を作製するための重要な制御因子である。

逆ミセル法における反応は，水滴中での還元反応であることから，水滴径を変えることで粒径が変わることが予測される。水滴径については，今までいくつかの文献で取り上げられている[9)~11)]。ただし，これらの文献は，水滴径が本研究より小さい領域について論じており，また，反応系の違いもあるため，比較は困難である。本研究において，粒径に対する処方因子を調べた結果，水滴径が主な支配因子であることがわかった。

水滴径は H_2O/AOT モル比と比例関係にあることは前述の文献[6)~8)]にも記載されている。実用的には，H_2O/AOT モル比を H_2O/AOT 質量比で示すほうが処方を組む上でわかりやすいため，以降は H_2O/AOT 質量比で記述する。

Fig. 9a は，FePtCu ナノ粒子における H_2O/AOT 質量比と平均粒子径の関係を示したものであり，H_2O 比率が上がると粒径が大きくなることがわかる。また，H_2O/AOT 質量比を逆ミセルの径（動的光散乱法で測定したモード径）に置き換えた Fig. 9b でも同様の関係が見られる。このことから，H_2O/AOT 質量比を変えた水滴径によりナノ粒子の粒径を制御できることが示された。

FePt ナノ粒子についても，H_2O/AOT 質量比で粒径を制御できることを確認している。

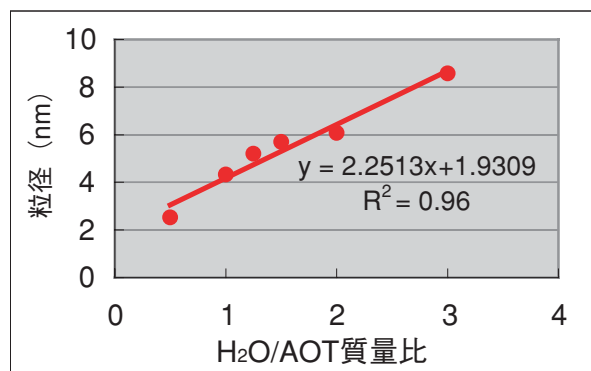



Fig. 9a Size of FePtCu nanoparticles as the function of H_2O/AOT mass ratio.

Fig. 9b Size of FePtCu nanoparticles as the function of water droplet size.

3.4 変態温度低下

フレキシブルディスクを磁気記録媒体とする場合，ポリマー支持体が用いられる。通常，ポリマーの耐熱温度は高くなく，比較的高いものはポリイミドおよびアラミド（400℃前後）である。FePt ナノ粒子を磁性層として塗設する場合，超常磁性を硬磁性に変態させる（面心立方晶から面心正方晶へ変化する）ためのアニール温度が，ポリイミドやアラミドの耐熱温度以上であるため，使用不可能である。ポリイミドおよびアラミドを利用できるようにするためには，変態温度をこれらの支持体の耐熱温度以下に低下させる必要がある。

本法で合成した FePt ナノ粒子分散液を，N_2 ガス中でガラス基板上に塗設し，空気に触れさせずに，N_2 ガス中や真空中でアニールした場合，700～800℃まで加熱しないと変態しないが，空気中で塗設したものは，N_2 ガス中のアニールで，Sun ほか[1)]の報告と一致する 500～600℃で変態した。一方，空気中で塗設したものを H_2 ガス中でアニールすると 400～450℃で変態することがわかった。不規則配列した面心立方晶の FePt ナノ粒子の表面が非常に酸化されやすいことから，この空気酸化が変態温度に大きく関与していると考えられる。この空気酸化の効果は，塗布物を真空脱気してアニールした場合の変態温度と，真空脱気後，再度空気酸化してアニールした場合の変態温度とを比較して，後者の変態温度のほうが低くなることからも確認できた。一方，FePt ナノ粒子に Cu 元素を組み込んだ FePtCu ナノ粒子は，最適組成を選択することで，変態温度をさらに 350～375℃まで低下させる効果を示した。

空気酸化させたナノ粒子塗布物についてのアニール雰囲気および Cu の効果を Fig. 10 に示した。

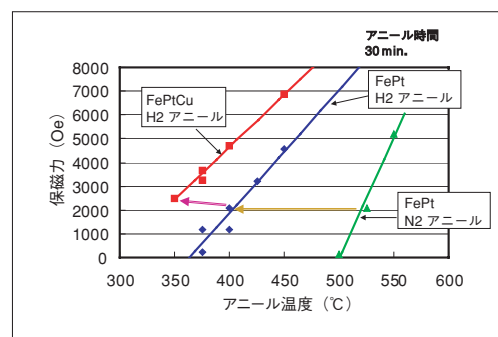



Fig. 10 Effect of annealing temperature and atmosphere on coercive force.

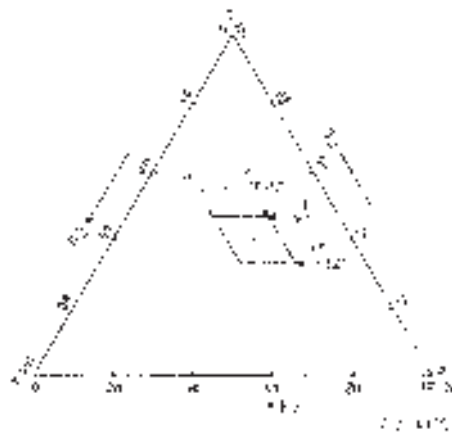
FePtCuナノ粒子の組成違いを合成し，その変態温度を調べた結果，Fig. 11に示すように，斜線部分の狭い領域でのみ変態温度が低下した。組成範囲は，Fe/Pt/Cu =35 ± 14/40 ± 7/25 ± 7at.%であった。

斜線部：H_2ガス350℃アニールで1000 Oe以上、かつ、
H_2ガス400℃アニールで4000 Oe以上

Fig.11 Phase diagram of FePtCu nanoparticles (dashed areas : optimum composition).

空気酸化させてから還元雰囲気でアニールすると，変態温度が大きく低下する機構は以下のように推定される。

XAFS測定のXANESおよびEXAFS解析（Table 2およびTable 3）によると，FeやCuは，アニール前にはほとんどが酸素と結合しており，Ptのみ金属状態でいる。しかし，XD測定（Fig. 12）からは，FeやCuの酸化物の結晶は観察されず，Fe-Ptの面心立方晶しか観察されない。それゆえ，酸化物はアモルファスで存在していることを示唆している。5nm程度のナノ粒子では表面の原子数は約30％であるが，EXAFS解析での結合数を考慮するとかなり内部まで酸化されていると考えられる。FeおよびCuのほとんどは空気中の酸素と結合し，Fe(Cu)-Fe(Cu)の結合が切れた状態に変化していると考えられる。これらの結合酸素を還元雰囲気中のアニールで急激に除去することで，Fe(Cu)-Fe(Cu)の結合およびFe(Cu)-Ptの結合がすばやく起こり，深内部の酸化されていない部分を含めて，安定構造の規則相である面心正方晶への変化が爆発的に加速されると推定される。この効果により，変態温度が低下すると考えられる（Fig. 13）。

Table 2 Bonding States of FePt Nanoparticles.

XAFS測定（XANES，EXAFS解析）

サンプル	結合	結合長(nm)×結合数	文献値
FePtアニール前	Fe-O	0.197×2	
Fe_2O_3標品	Fe-O	0.195×2.7	
FePtアニール後	Fe-Fe	0.264×1.4	
	Fe-Pt	0.270×3.4	
Fe標品	Fe-Fe	0.251×8.4	0.2482×8

Table 3 Bonding States of FePtCu Nanoparticles.

XAFS測定（XANES，EXAFS解析）

サンプル	吸収端(eV)	結合長（nm）
FePtCuアニール前Fe	7123	0.2弱
Pt	11573	0.275
Cu	8992	0.197
Fe_2O_3標品	7124	約0.2
CuO標品	8993～4	0.188～0.197
FePtCuアニール後Fe	7115	―――
Pt	11574	0.275
Cu	8985	0.221
Fe標品	7112	約0.25
Pt標品	11573	0.278
Cu標品	8983	0.254

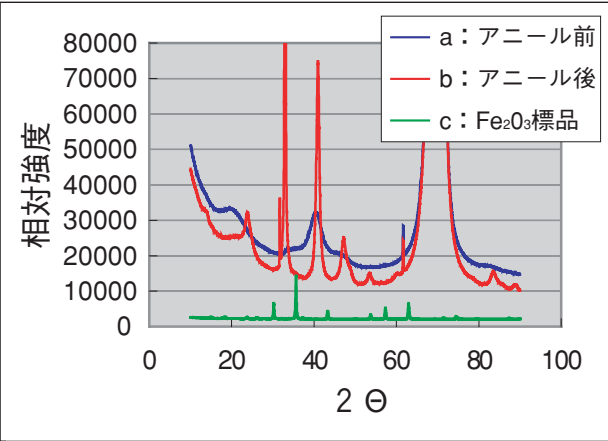



Fig. 12 X-ray diffraction patterns of FePt nanoparticles
（a: Before annealing
b: After annealing（N_2+H_2 400℃ 30min.）
c: Fe_2O_3 standard sample）

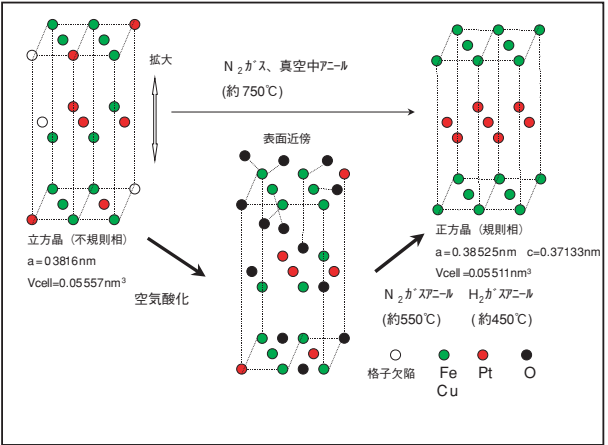



Fig. 13 Estimated phase transition mechanism.

4. 磁気記録媒体作製と電磁変換特性評価

ナノ粒子磁性体を用いた超高密度磁気記録媒体を完成させるためには，数多くのハードルを飛び越えなければならないが，まず第一歩として，前述したように，単分散で均一組成のナノ粒子を，適切な保磁力を示す

ようにアニールし，平滑な表面を有する媒体となるように塗設することが必要である。

本研究では，前記逆ミセル法で合成したFePtおよびFePtCuナノ粒子をガラス基板上に塗設した磁性媒体について調べた。

電磁変換特性評価は，市販のハードディスクで用いられているヘッドで行ったため，保磁力は3000 Oeレベルに設定した。アニール温度はFePtナノ粒子で425℃30分，FePtCuナノ粒子で375℃30分とした。

媒体の表面粗さはFig. 14およびTable 4に示したように，Raで1nm以下と平滑な表面が得られた。また，これらのナノ粒子磁性媒体の磁気特性をTable 4に示した。さらに，協同電子製のスピンスタンドを用いて，電磁変換特性を評価した結果，Fig. 15に示したように，出力は低いながらも，周波数特性が示せる走行耐久性のある磁性媒体が得られた。

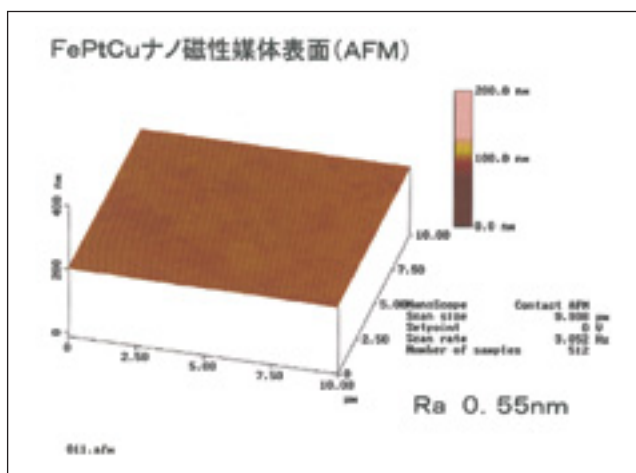



Fig. 14　Surface structure of a nanoparticulate FePtCu magnetic layer on a glass substrate (by AFM) .

Table 4　Magnetic Properties and Surface Roughness (Ra) of Nanoparticulate FePt and FePtCu Magnetic Madia.

	FePt	FePtCu	
Annel	425℃30min.	375℃30min.	
	(5%H2+Ar)	(5%H2+Ar)	
Hc(Oe)	2921	3259	➡ 磁性層
Hc(kA/m)	232	259	硬磁性
Ms(T)	1.09	0.31	
Mr(T)	0.73	0.25	
SR	0.67	0.81	
Ra(nm)	0.87	0.55	➡ 媒体表面 平滑

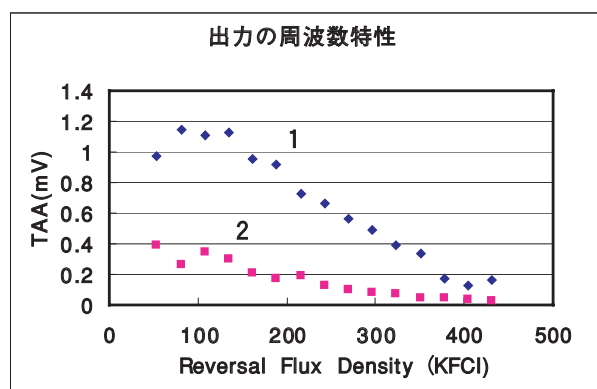



Fig. 15　Output property of the nanopaticulate FePt and FePtCu magntic media using a glass substrate.

5. まとめ

反応の精密制御を行った逆ミセル法によって，次のことを達成した。

- 粒径分布および組成分布の狭いナノ粒子の開発
- 平均粒径3～9nmの範囲での，任意粒径のナノ粒子合成
- FePtCuナノ粒子＋還元性雰囲気（Ar+H_2ガス）による変態温度の低下（350～375℃）
- 表面粗さ（Ra）1nm以下の平滑性を有する電磁変換特性評価可能なナノ粒子磁性媒体の作製

今後，1～10Tbpsiの高密度記録媒体の完成に向けて，さらなる技術構築が求められる。

参考文献

1) Sun, S.; Murray, C. B.; Weller, D.; Folks, L.; Moser, A. Science. **287** (5460), 1989-1992 (2000).
2) Murdock, E. The 10th Anniversary DISKCON JAPAN 2002 [International Disk Forum]. 249-272 (2002).
3) Graf, L.; Kussmann, A. Phisik.. Z. **36**, 544-551 (1935).
4) Goernert, P.; Pfeiffer, H.; Sinn, E.; Mueller, R. IEEE Trans. Magn. **30**, 714-716 (1994).
5) Weller, D.; Moser, A.; Folks, L.; Best, M. E.; et. al. IEEE Trans. Magn. **36**, 10-15 (2000).
6) 黒部 友紀子, 大門 英夫, 太田 憲雄, 戸嶋 直樹. ナノ学会会報. **1** (1), 15-18 (2003).
7) 城後 新, 谷山 智康, 北本 仁孝, 山崎 陽太郎. 第25回日本応用磁気学会学術講演概要集. 26aC-6, 155 (2001).
8) R. Gotoh,; M. Arisawa. Kyoto Sangyo Daigaku Ronshu. **7** (4), 264-276 (1978).
9) 濱田 薫, 畑中 幸, 河合 武司, 今野 紀二郎. 色材. **73** (8), 385-390 (2000).
10) Wu, Ming-Li; Chen, Dong-Hwang; Huang, Ting-Chia. Langmuir. **17**, 3877-3883 (2001).
11) 田嶋 和夫, 今井 洋子. 化学工業. 2001年3月, 175-181 (2001).

富士ドライケムシステムのデータ標準化

平井　希久生*，牧内　肇*，寺島　薫*

Standardization of FUJI DRI-CHEM system

Kikuo HIRAI*, Hajime MAKIUCHI*, and Kaoru TERASHIMA*

Abstract

With the advance of network construction in medical institutions, the sharing and standarization of clinical data are urgent issues. In the field of enzyme activity measurement, reference materials (ERM:Enzyme Reference Material) were certified recently and the solution-based wet chemistry method can be standardized by obtaining direct traceability through ERM to the JSCC consensus method.

On the other hand, although the FUJI DRI-CHEM system (FDC) can not utilize ERM directly, it has proved that there is a method that FDC can obtain traceability via human specimen, to the JSCC transferable method standardized via ERM to the JSCC consensus method. In the quality assurance programs to medical institutions, it was confirmed that FDC gives data well correlated with those obtained with the JSCC transferable method for human specimen.

1. はじめに

富士ドライケム（FUJI DRI-CHEM：以下，FDCと略す）は，特に血液を検体とする生化学検査を行うシステムとして，医療現場における臨床検査で使用されている（Photo 1）。血液検体中の生体成分（酵素，一般化学物質および電解質など）を測定することにより，各種疾患の診断あるいは病態の把握が可能である。このような臨床検査用試薬には，溶液状試薬および多層分析フィルムの2種類があり，FDCは後者に属する。前者が自動分析機のセル内での反応による測定（液体法：wet chemistry）に用いられるのに対して，後者はドライケミストリー（dry chemistry）と呼ばれ，特定の化学反応に必要な試薬（酵素，基質，色材など）がすべて多層分析フィルム中に乾燥状態で保持されている。専用の分析機（アナライザー）に多層分析フィルム（以下，スライドと略す）をセットし，そのフィルム上に血液検体を滴下して測定する[1]。

昨今，臨床検査データの標準化が，医療に従事する人たちのために必要なだけでなく，医療行為を受ける人たちのためにも重要な課題となっている。これは一つに，医療行為が病院～診療所，一般病院～専門病院間の連携にと広範囲に拡大している現実の中で，検査データを共有することなしに医療行為ができなくなっていることによる。また，一つには，健康を維持・増進する国民的活動が広く展開されるようになり，検査データが一般の人たちに広く活用され，共通の基盤のもとでの理解が求められるようになってきていることによる。

Photo 1　FDC3500 analyzer.

これらの要求の中で，JCCLS（日本臨床検査標準協議会）やHECTEF（福祉医療技術振興会）により標準物質（Certified Reference Material : CRM）が供給されていたが，酵素活性測定においては標準物質が規定されず標準化が遅れていた。しかし，最近，酵素活性測定においても，酵素標準物質（Enzyme Reference Material : ERM…認証時の対象項目：GGT, GOT, GPT, CPK, LDH, ALPの6項目）がJCCLSに認証され，ようやく標準化の動きが本格化することとなった。

一般に液体法検査システムでは，キャリブレーションの際に標準物質を適用することで標準化が可能であり，標準化の作業自体は使用者により実施できる。これに対し，FDCシステムはあらかじめ製造時にキャリブレーションするため，使用者が標準物質を適用することでの

本誌投稿論文（受理2003年9月17日）
＊富士写真フイルム（株）朝霞研究所
〒351-8585　埼玉県朝霞市泉水3-11-46
＊Asaka Research Laboratories, Fuji Photo Film Co., Ltd.
Senzui, Asaka, Saitama 351-8585, Japan

標準化ができない。したがって，将来的に液体法の標準化が進行すると，FDCだけが特殊な検査データを示すこととなってしまい，医療活動に支障が出ることが予測される。これを避けるため，FDCシステムでもこれら6項目（GGT, GOT, GPT, CPK, LDH, ALP）の検査データをERMで標準化された測定法と一致させることとした。

2. 開発のポイント

2.1 市場の標準化の進度調査

標準物質が認証されても，市場である医療現場は過去の検査データとの連続性を重視するため，すぐには標準化法に移行できないので，標準化の動向調査には精度管理調査（以下，サーベイと略す）データの解析が必要である。サーベイには各都道府県レベルの地方サーベイと全国規模のサーベイがあるが，全国規模での日本医師会サーベイが最も大規模である。したがって，標準化動向の指標調査には日本医師会サーベイのデータが有用である。

全国病院数	9490（1996年）[2]
日本医師会サーベイ参加施設	2463（1999年）[3]
日本臨床衛生検査技師会サーベイ参加施設	1868（1999年）[4]
日本衛生検査所協会サーベイ参加施設	292（1999年）[5]

日本医師会サーベイでのERM対象項目6項目の標準化法の浸透具合をFig. 1に示す。これらの結果より，平成15年にはERM対象6項目のすべてで標準化法の浸透が80%を超えることが予想され，FDCシステムもこれら6項目について標準化法と一致させていく必要があることがわかった。

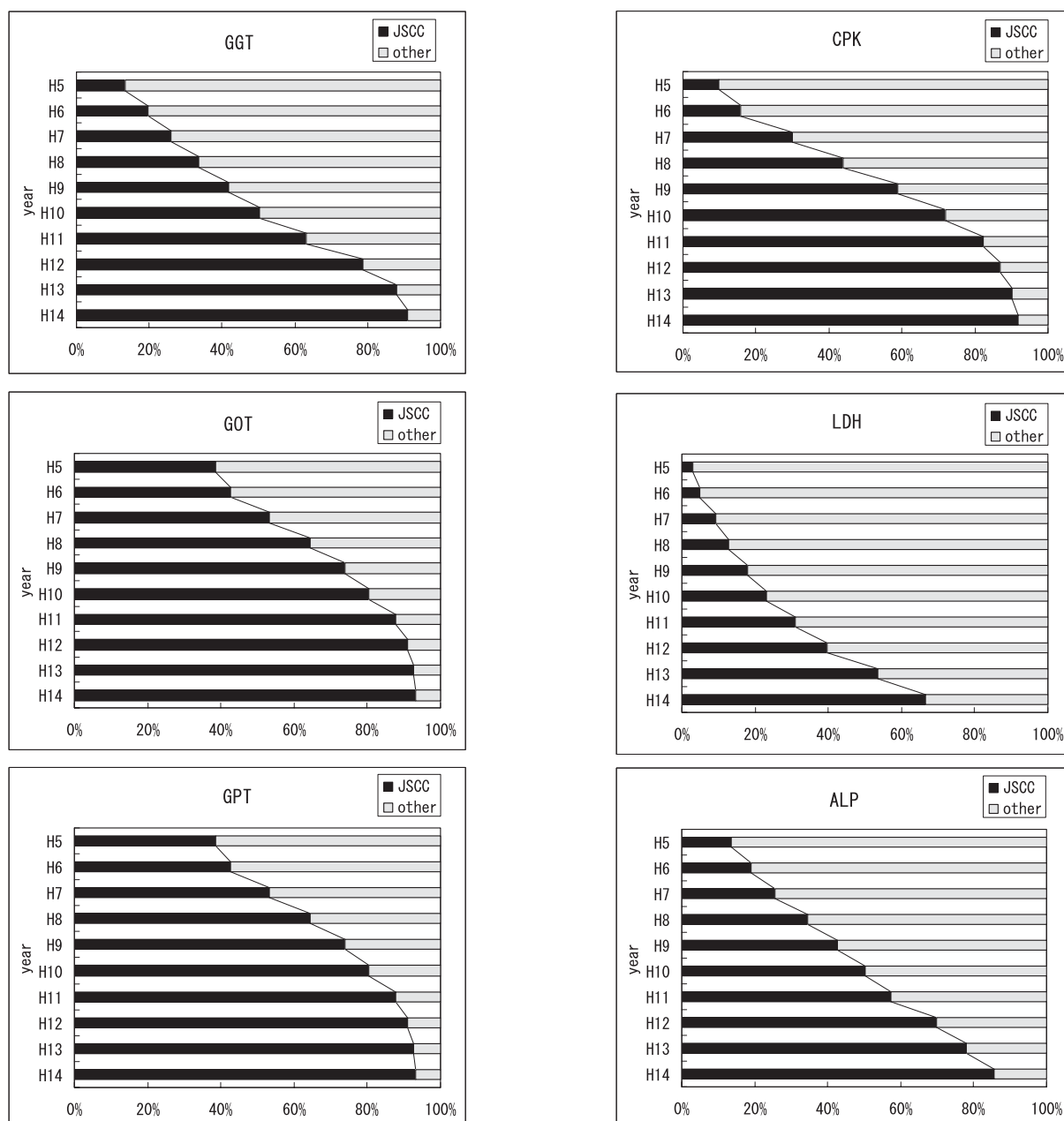



Fig. 1 Annual change of the ratio of the JSCC method in the survey of Japan Medical Association.

2.2 FDCシステムのデータ標準化の方法

FDCシステム酵素活性測定法の測定体系（Measurement system[6]）図をFig. 2に示す。FDCシステムが，いわゆる標準化測定法とされる測定系に対してどのようにトレーサビリティを結んでいるかを示したものである。上段にトレーサビリティの原器にあたるJSCC常用基準法（JSCC consensus method[6]），下段左端はJSCC標準化対応法（JSCC transferable method[6]），そして下段右端がFDCシステムである。JSCC常用基準法とJSCC標準化対応法の2つは液体法である。

液体法の場合，ERMを介するだけでJSCC常用基準法とトレーサビリティを持つJSCC標準化対応法となることができる（Fig. 3）が，FDCの測定体系は，トレーサビリティの途中に液体法を置き，ヒト血液およびERMを介する2段階でJSCC基準法に結ぶ必要がある。これはFDCがERMを直接適用してJSCC常用基準法にトレーサブルとすることが必ずしもできないことが原因で，それはERMの物性が人血液検体の性状と若干異なっていることによる。そこで，FDCシステムの標準化に際しては，社内基準機をJSCC常用基準法にトレーサブル化し，ついで，FDCシステムを社内基準機にトレーサブル化する2段階の研究を行うこととした。

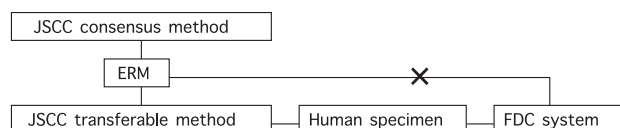



Fig. 2 Measurement system of FDC system.

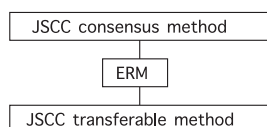



Fig. 3 Measurement system of a wet chemistry system.

2.3 社内基準機の標準化とその検証

社内基準機としては，7170形自動分析装置（日立製作所）を用い，Table 1の試薬を用いた。

Table 1 Kit Name with Hitachi-7170 in FUJI (Standard Method in FUJI).

item	kit	company
GGT	γ-GTP J-HA test WAKO	WAKO Pure Chemicals Industries Ltd.
GOT	Cica liquid GOT	KANTO Chemical Co., Inc.
GPT	Cica liquid GPT	KANTO Chemical Co., Inc.
CPK	Cica liquid CK	KANTO Chemical Co., Inc.
LDH	LDHⅡ-HA test WAKO	WAKO Pure Chemicals Industries Ltd.
ALP	ALPⅡ-HA test WAKO	WAKO Pure Chemicals Industries Ltd.

また，検査値については，ERM（Lot 002）を基準として標準化した。

次に，社内基準法が他の医療施設のJSCC標準化対応法と検査データが一致するかの検証を行った。

◆調査項目：

GGT，GOT，GPT，CPK，LDH，ALP

◆方法：

プール血清（自作）・管理血清（QAPトロール：国際試薬）各2水準・ERM（Lot 002）を調査試料とし，大学付属病院検査部，各地域の中核病院検査部，大手検査センター精度管理室など14施設に配布して測定し，検査データを集計した。

それぞれの集計から，各調査試料による社外14施設の検査データの平均値をX軸に，同じ調査試料を社内基準法で測定して得た検査データをY軸に相関図を作成し，回帰式を評価した（Fig. 4）。

いずれの項目においても，社外施設平均と社内基準法はよく一致していることが検証できた。

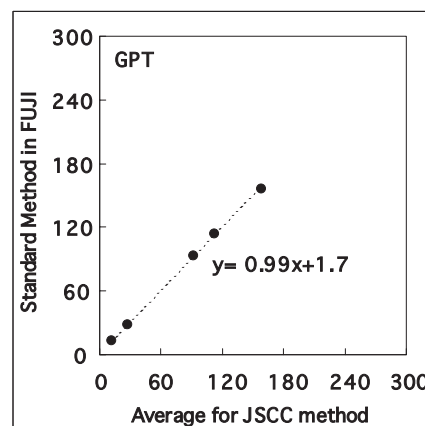
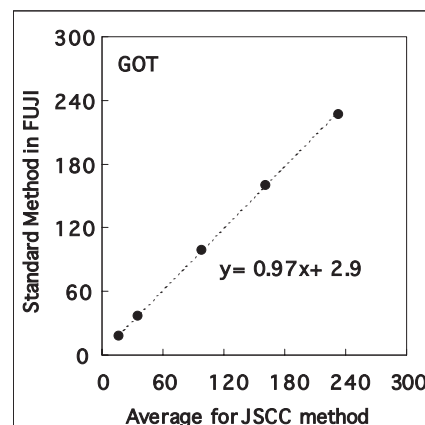
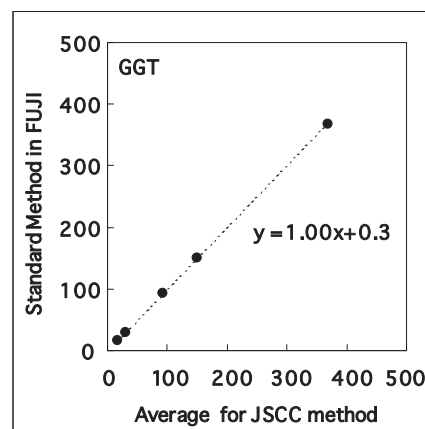
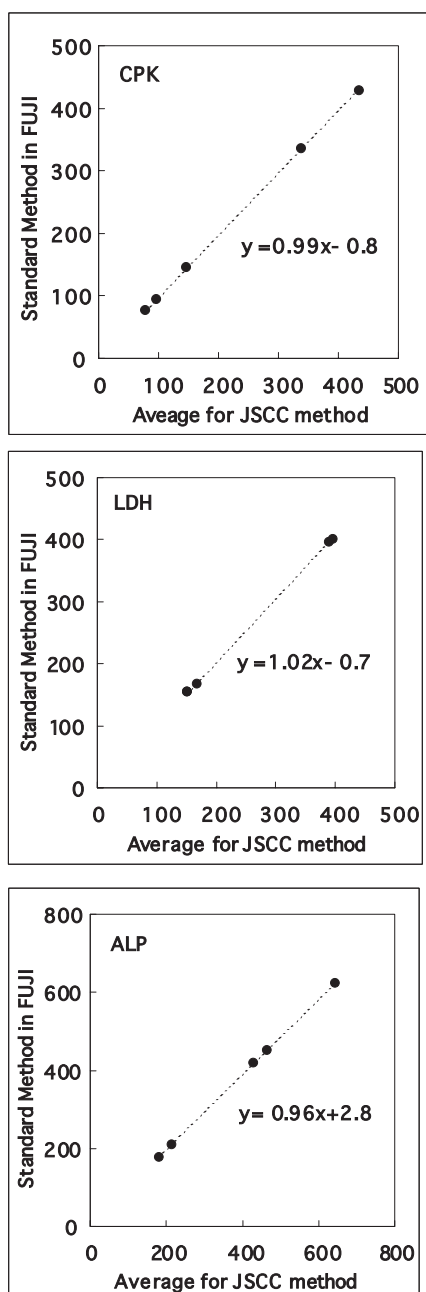



Fig. 4　Correlation between the average for the JSCC transferable method and the standard method in FUJI.

2.4 FDCシステムのデータ標準化

FDCシステムの試薬（GGT，GOT，GPT，CPK，LDH，ALP）を標準化するため，各試薬を構成する要素のうち，以下の事項を変更，改良した。

◆薬事上の変更（名称，承認番号，申請規格）

◆製造上の変更

①包材…デザイン，印字内容

②添付文書

③検量線

◆学術上の変更（技術資料など）

このうち，検査データに直接影響するのは検量線である。

次に，標準化したFDCシステムが社内基準法（JSCC標準化対応法）と検査データが一致するかの検証を行った。

◆標準化項目：

GGT，GOT，GPT，CPK，LDH，ALP

◆方法：

ヒト血清59～79検体について，社内基準法（JSCC標準化対応法）およびFDCシステムで相関を取った。社内基準法はERMを測定して校正した。検体の濃度分布およびデータ処理は，NCCLSプロトコルEP-9A[7]に準じた。

社内基準法の検査データをX軸に，FDCシステムの検査データをY軸に相関図を作成し，回帰式を評価した（Fig. 5）。

いずれの項目においても，社内基準法とFDCシステムの検査データはよく一致していることが検証できた。

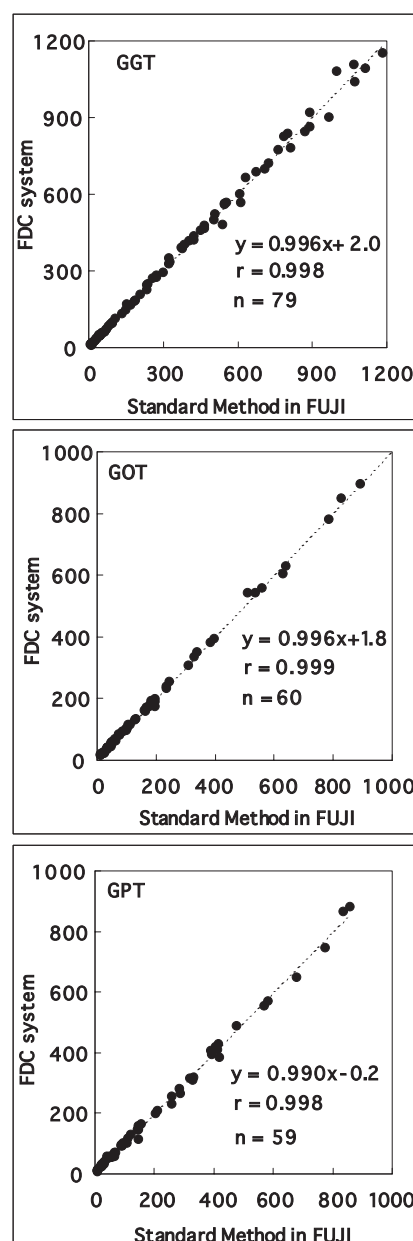
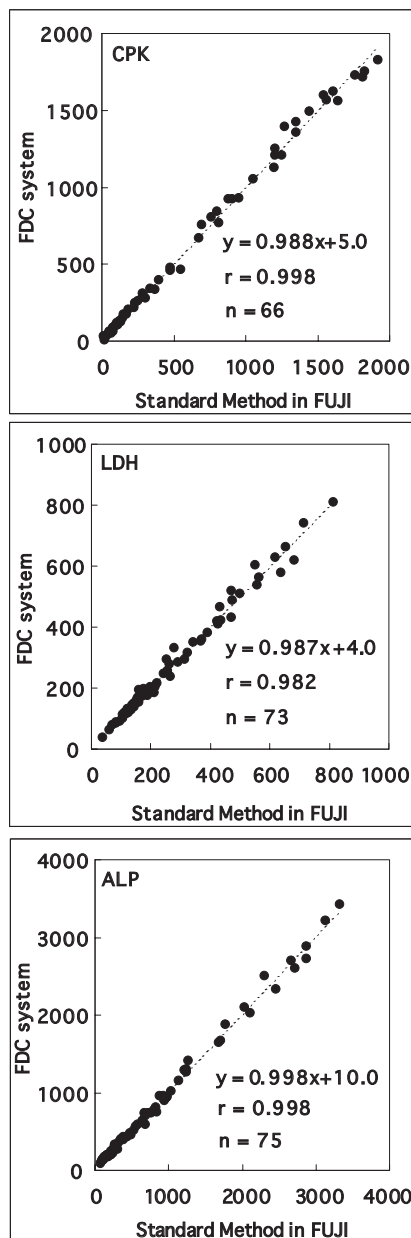



Fig. 5　Correlation between the standard method in FUJI and FDC system.

3. システムの有効性の確認

市場（医療現場）においてFDCシステムがJSCC標準化対応法と検査データが一致するかの検証を行った。

◆調査項目：
GGT，GOT，GPT，CPK，LDH，ALP

◆方法：
各都道府県のサーベイのうち，ヒト血液試料に最も近い性質を持つプール血清を調査試料とする，8地域のサーベイで配布された33調査試料に対する各医療施設の検査データを，液体法群（645施設）とFDCシステム群（75施設）に分けて集計し，液体法群の平均値をX軸に，FDCシステム群の平均値をY軸に相関図を作成し，回帰式を評価した（Fig. 6）。

いずれの項目においても，液体法群とFDCシステム群の平均値はよく一致していることが検証できた。

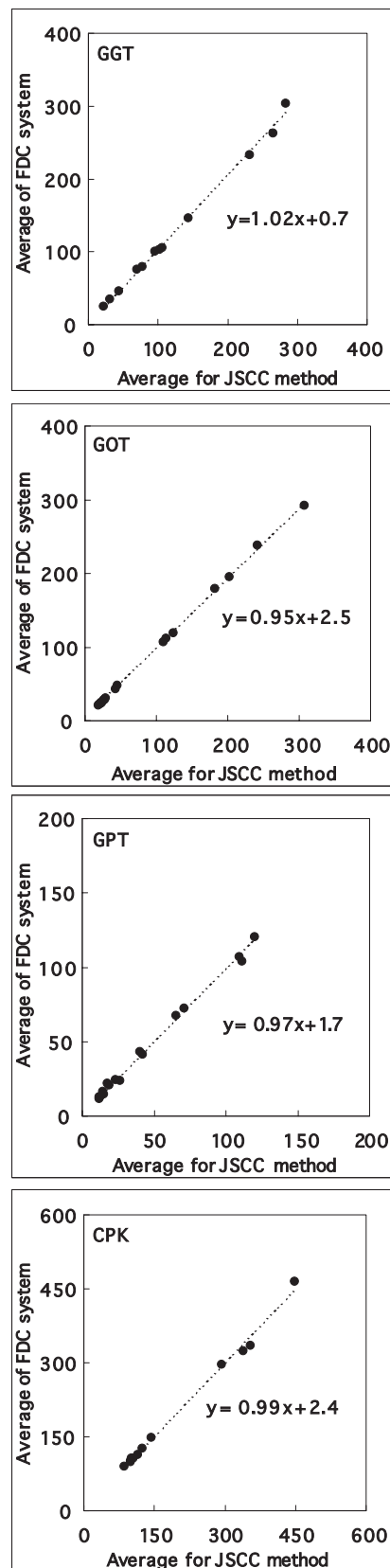
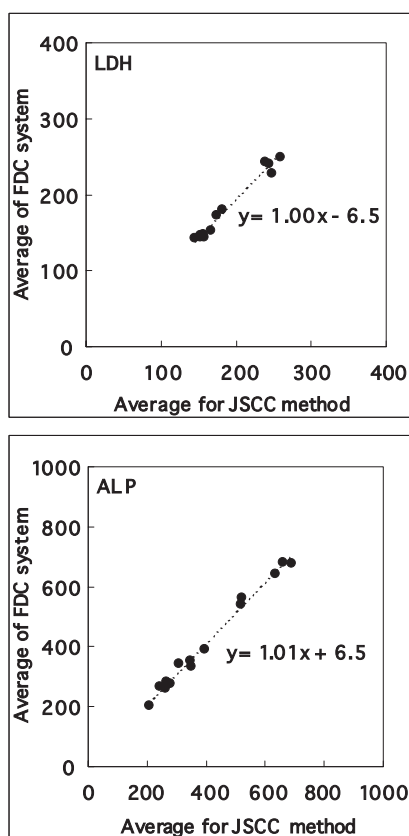



Fig. 6 Correlation between the average for the JSCC transferable method and the average of FDC system.

4. まとめ

今回評価したFDCシステムのデータ標準化対象6項目について，医療現場における正確性の確認ができた。

謝　辞

FDCシステムのデータ標準化において，社外施設での検証および有効性確認にご尽力戴いた富士フイルムメディカル　藤原清隆氏，および同社カストマーサービスセンターの方々にこの場をお借りして深謝の意を表します。また，社外施設での検証にご協力戴きました各医療機関の方々，および下記都道府県サーベイ機関の方々に感謝いたします。

(社) 茨城県臨床衛生検査技師会
(社) 神奈川県臨床衛生検査技師会西湘地区
(社) 群馬県臨床衛生検査技師会
(社) 千葉県臨床衛生検査技師会
(社) 鳥取県臨床衛生検査技師会
(社) 奈良県臨床衛生検査技師会
(社) 兵庫県臨床衛生検査技師会
宮崎県医師会　（五十音順）

参考文献

1) 村谷浩二, 牧野快彦, 石崎慶一. FDCスライドにおける糖類を用いた酵素の熱安定化技術. 富士フイルム研究報告. No. 44, 72 (1999).
2) 厚労省. 医療施設動態調査（平成15年6月末概数）(2003).
3) 日本医師会. 臨床検査精度管理調査結果報告書. **33**, 236 (2000).
4) （社）日本臨床衛生検査技師会. 日臨技臨床検査精度管理調査報告書. 139 (1999).
5) （社）日本衛生検査所協会. 日本衛生検査所協会精度管理調査結果報告書. **25**, 55 (2000).
6) 日本臨床化学会学術連絡委員会. 臨床化学. **25**, 141-142 (1996).
7) NCCLS. Method Comparison and Bias Estimation Using Patient Samples; Approved Guideline. EP9-A. **15** (17) (1995).

印刷発表リスト

「本リストは，2002年12月から2003年11月までに科学技術振興事業団作成のJOIS JICST ファイルに収録された当社研究者の論文を転載したものである（許可　第文-1507号）．＊印は当社以外の共同研究者」

題　　　目	著　　者	報　告　誌
銀塩写真感光材料の現状と将来および日本写真学会への期待	谷　忠昭	日本写真学会誌, **66** (1), 2-11 (2003)
2002年の写真の進歩	青木孝夫 久下謙一* 他	日本写真学会誌, **66** (3), 215-241 (2003)
銀塩写真の現状と将来および本会への期待	谷　忠昭	日本写真学会年次大会講演要旨, **2003**, 5-6 (2003)
カラーフィルムの発色技術の進歩	石井善雄	コロイド・界面技術シンポジウム, **20**, 76-85 (2003)
2002年わが国の映画テレビ技術の進歩	山領貞行 大塚真司* 他	映画テレビ技術, No.606, 46-52 (2003)
Chemical Roles of Gelatin in Photographic Emulsions. Silver Cluster Formation and Stabilization.	Tani T	日本写真学会誌, **65** (5), 315-318 (2002)
ゼラチンと感光材料との関わり　写真感光材料用バインダー技術	直井　隆	日本写真学会誌, **65** (6), 390-401 (2002)
硫黄増感した臭化銀粒子が有する長波長域感度による硫黄増感中心の深さの測定 第2報　ハロゲン化銀指数面の効果	森村公保 吉田勇治 御舩博幸	日本写真学会誌, **65** (7), 531-535 (2002)
塩化銀乳剤粒子の時間分解光伝導の測定	谷　忠昭	日本写真学会秋季大会研究発表会講演要旨, **2002**, 88-89 (2002)
感光機構と銀のクラスターの役割-最近の進歩と理解	谷　忠昭	日本写真学会年次大会講演要旨, **2003**, 61-62 (2003)
硫黄増感に関する最近の進歩	御舩博幸	日本写真学会年次大会講演要旨, **2003**, 63-64 (2003)
A Study on the Nucleation and the Growth Mechanisms, and the Structure of the Tabular Grains.	Urabe S	日本写真学会誌, **66** (2), 168-178 (2003)
Silver Clusters of Photographic Interest: Formation of Silver Clusters During Precipitation of Silver Bromide Emulsion Grains.	Nakatsugawa H Tani T	J Imaging Sci Technol, **47** (1) ,78-83 (2003)

題　　　　目	著　　者	報　告　誌
固体表面上のエネルギー移動と電子移動：写真の分光増感を例として	鈴　本　　　毅 谷　　　忠　昭 吉　原　経太郎* 他	日本化学会講演予稿集, **82**, 34 (2002)
機能性色素　精細な銀塩写真を作る増感色素の秘密	日　置　孝　徳	化学と工業, **56** (7), 781-784 ; (2003)
低pH造核系におけるミクロ現像抑制技術の開発	安　田　庄　司 江　副　利　秀 谷　口　雅　彦 伊　藤　　　忠 山　田　耕三郎	日本写真学会誌, **66** (2), 179-185 (2003)
現像かぶりの発生機構に関する研究	大　関　勝　久 谷　　　忠　昭	日本写真学会年次大会講演要旨, **2003**, 71-72 (2003)
小型迅速デジタルミニラボ用プロセッサ	茂　木　文　雄 田　中　克　彦	日本写真学会年次大会講演要旨, **2003**, 109-110 (2003)
小型迅速デジタルミニラボ用処理剤	吉　田　和　昭 中　井　泰　史 鈴　木　　　真	日本写真学会年次大会講演要旨, **2003**, 111-112 (2003)
新高感度カラーネガフィルムの開発	須　賀　陽　一 豊　田　雅　義 丸　山　陽　一 大　前　徳　宏	日本写真学会年次大会講演要旨, **2003**, 117-118 (2003)
新ピールアパートカラーインスタントフィルムの開発	朝　倉　徹　也 原　　　健　史	日本写真学会年次大会講演要旨, **2003**, 119-120 (2003)
オペラ実験に使用するニュートリノ検出用原子核感材の開発	桑　原　謙　一 西　山　伸　吾	日本写真学会秋季大会研究発表会講演要旨, **2002**,4-5(2002)
デジタルシネマ時代のフィルム技術	Makino K Yamaryo S Mimaki Y Kawai K	日本写真学会秋季大会研究発表会講演要旨, **2002**, 10-11 (2002)
種々の現像中心の現像特性に関する研究	大　関　勝　久 谷　　　忠　昭	日本写真学会秋季大会研究発表会講演要旨, **2002,** 92-93 (2002)
低pH造核系におけるミクロ現像抑制技術の開発	安　田　庄　司 江　副　利　秀 谷　口　雅　彦	日本写真学会秋季大会研究発表会講演要旨, **2002**, 94-95 (2002)
水性ラテックスをバインダーとした熱現像感光材料の開発	都　築　博　彦	色材協会誌, **76** (6), 226-229 (2003)

題　　　　目	著　者	報　告　誌
やさしいフィルムの話　2次元製品を考える　工業用フィルム　写真用支持体	橋本斉和	繊維機械学会誌, **55** (12), 483-488 (2002)
フジカラー「EVER-BEAUTY PAPER」の開発	山下清司 大谷薫明 副島晋 大島直人	FujiFilm Res & Dev, No.47, 1-6 (2002)
超高画質「写ルンですエクセレント」の開発	野口修由 飛世学 鈴木信之 亀山信行 内田充洋 久米裕二	FujiFilm Res & Dev, No.47, 7-11 (2002)
デジタルミニラボFrontier390の開発	山本尚 鈴木亮 安藤茂 榎本淳 吉田光治 長谷川博之 氏家洋一 久原修治 平野武司*	FujiFilm Res & Dev, No.47, 24-30 (2002)
ピールアパートカラーインスタントフィルム新FP100Cの開発	原健史 朝倉徹也 竹内和彦	FujiFilm Res & Dev, No.48, 1-4 (2003)
小型デジタルミニラボ"Frontier330"の開発	中村洋一 森本美範 内田光明 園田文博 田中茂 高梨照生 小木曽孝 鈴木賢治	FujiFilm Res & Dev, No.48, 15-21 (2003)
DRYPIX7000/DI-HLドライイメージングシステムの開発	名波昌治 岡田宏一 佐藤友彦 小島徹也 山根勝敏 吉岡康弘 大関智之 山田耕三郎	FujiFilm Res & Dev, No.48, 39-46 (2003)
オペラ実験に使用するニュートリノ検出用原子核感材の開発	桑原謙一 西山伸吾	FujiFilm Res & Dev, No.48, 82-86 (2003)

題　　目	著　者	報　告　誌
銀塩写真システムの画質設計技術	井駒秀人	日本画像学会誌, **41** (4), 368-373 (2002)
写真画像の自動補正技術“イメージ・インテリジェンス”	依田　章	写真技術セミナー, **19**, 21-27 (2003)
感光材料の機能性評価	岡本　潤	品質工学, **11** (1), 129-132 (2003)
写真と文化財の関わり（その2）解説　映画フィルムのアーカイブに関する考察	山領貞行	日本写真学会誌, **66** (2), 148-150 (2003)
各種デジタルプリントの画像保存性とディスプレイ時寿命	石塚　弘 瀬岡良雄 芝原嘉彦 酒井栄一	日本写真学会年次大会講演要旨, **2003**, 81-82 (2003)
透過画像の保存性評価	松田直人 瀬岡良雄 川岸俊雄 御子柴　尚 町田　誠	日本写真学会年次大会講演要旨, **2003**, 87-88 (2003)
暗画像保存性の新規評価法（その3）	瀬岡良雄	日本写真学会年次大会講演要旨, **2003**, 89-90 (2003)
博物館所蔵写真長期安定保存の具体策の現状	瀬岡良雄 坂本くらら*	日本写真学会年次大会講演要旨, **2003**, 91-92 (2003)
〈AIIM業界白書〉　可用性と保存	金沢勇二	月刊IM, **42** (6), 30-32 (2003)
文化財的長期写真耐久性	瀬岡良雄	スガウェザリング学術講演会要旨, **35-36**, 1-4 (2002)
410nm吸収により生じる黄色味抑制技術開発および光劣化抑制効果	徳永文博 宇佐美隆志 瀬岡良雄	マテリアルライフ学会研究発表会, **13**, 21-22 (2002)
2002年のカメラ　Silvi F2.8の開発	小松崎　博 小林清隆 長　倫生	日本写真学会誌, **66** (3), 247-251 (2003)
高品位カメラ「KLASSE」の開発	佐藤徳次	FujiFilm Res & Dev, No.47, 18-23 (2002)
新コンセプトのAPSカメラ「nexia Q1」の開発	那珂洋二 長　倫生 小松崎　博 佐藤　純	FujiFilm Res & Dev, No.48, 9-14 (2003)
カラー銀塩感材への高画質レーザー記録	森本美範	日本写真学会年次大会講演要旨, **2003**, 103-104 (2003)

題　目	著　者	報　告　誌
近接場光リソグラフィーの露光特性のピッチ依存性	向井厚史 鶴間功 谷武晴 納谷昌之	応用物理学会学術講演会講演予稿集, **63** (3), 894 (2002)
ナノ光リソグラフィと応用	納谷昌之	応用物理学関係連合講演会講演予稿集, **50** (0), 36 (2003)
湿し水の技術動向	板倉良介 笹岡扇三	日本印刷学会誌, **39** (6), 368-371 (2002)
印刷から見た色管理　トータルフローにおけるカラーマネージメント	河合英昭	印刷雑誌, **86** (6), 11-17 (2003)
インターナルドラム方式レコーダにおけるマルチビーム露光技術の開発	藤井武 角克人 品田英俊* 他	FujiFilm Res & Dev, No.47, 34-39 (2002)
130nmノード用KrFエキシマレジスト「GKRシリーズ」の開発	河辺保雅 丹史郎 漢那慎一 児玉邦彦 藤森亨 西山文之 百田淳 山中司	FujiFilm Res & Dev, No.47, 40-43 (2002)
大サイズ高生産性DDCPシステム「Luxel SPEED PROOF-9000」の開発	岡崎賢太郎 横川拓哉 柴山繁 米山博之 野村秀昭 清水治 珠川清巳	FujiFilm Res & Dev, No.48, 55-60 (2003)
フォトポリマータイプ新聞用CTPシステムの開発	立川博道	FujiFilm Res & Dev, No.48, 61-64 (2003)
低解像度高線数網点(Co-Re SCREENING)の開発	井上義章	FujiFilm Res & Dev, No.48, 65-70 (2003)
A HFIPS-based Polymer Approach for 157 nm Single Layer Photoresist	Kanna S Mizutani K Yasunami S Kawabe Y Tan S Yagihara M Kokubo T* 他	J Photopolym Sci Technol, **16** (4), 595-600 (2003)

題　　　　目	著　　者	報　告　誌
GSCの最新技術 水溶媒で塗布する熱現像感光フィルム	都築博彦	化学と工業, **55** (11), 1229-1232 (2002)
医療診断用高速ドライレーザーイメージャー用の熱現像感光材料	吉岡康弘 山根勝敏 大関智之 山田耕三郎	日本写真学会年次大会講演要旨, **2003**, 53-54 (2003)
溶媒分子吸着による構造色システムの発色変化	鷲巣信太郎 林　修二郎* 他	日本化学会講演予稿集, **82**, 88 (2002)
新規構造性発色基板の創製	鷲巣信太郎 富永亮二郎* 他	高分子学会予稿集, **51** (12), 3199 (2002)
プリンピックスペーパーの画像保存性	酒井栄一 田畑文也 佐野正次郎	FujiFilm Res & Dev, No.48, 5-8 (2003)
New cyan color forming process with photosensitive diazonium salts.	Yanagihara N Sato H Kawabuchi T Takashima M Nomura K Yamakawa K	色材研究発表会講演要旨集, **2002**, 308-311 (2002)
大サイズ高分解能デジタルラジオグラフィー装置の開発	福岡孝義 石井清一 永井哲治 根本好弘	日本非破壊検査協会大会講演概要集, **2002**, 春季, 205-208 (2002)
高画質マンモグラフィ用FCRシステム	荒川　哲 早乙女　滋	日本放射線技術学会雑誌, **59** (6), 697-699 (2003)
フジコンピューテッドラジオグラフィ"FCR PICO System"の開発	山田貞美 鈴木英幹 青沼正志 名波昌治	FujiFilm Res & Dev, No.48, 47-54 (2003)
BaFBr:Eu微結晶におけるPSL再生の結晶サイズ依存性	岩淵康夫 近藤泰洋*	応用物理学関係連合講演会講演予稿集, **50** (1), 146 (2003)
反転ドメイン波長変換技術の開発とその応用	原田明憲 二瓶靖和 岡崎洋二 神山宏二	FujiFilm Res & Dev, No.48, 22-27 (2003)

題　　　　目	著　　者	報　　告　　誌
350 mW reliable operation in fundamental transverse-mode InGaAs (λ =1.05 μ m) /GaAsP strain-compensated laser diodes.	Akinaga F Kuniyasu T Matsumoto K Fukunaga T Hayakawa T	Electron Lett, **39** (1), 55-57 (2003)
ウェーブレット空間から求められる特徴を用いたマンモグラム上の微小石灰化像抽出システムの高度化	武尾英哉 萩原義裕* 他	電子情報通信学会技術研究報告, **102** (425) (MI2002 69-79), 1-6 (2002)
CCD vs. 写真フイルム	三沢岳志 次田　誠	サマーセミナー論文集, **36**, 41-52 (2002)
レンズ交換式一眼レフ型デジタルカメラ FinePix S2Pro	永島靖夫 山本昌永	地質と調査, No.3, 23-25 (2002)
高精細標準電子画像SHIPPと高精細カラーディジタル標準画像JIS X9204の開発経緯・特徴・利用法	ト部　仁	日本画像学会誌, **41** (3), 243-249 (2002)
ディジタル画像システムの最前線2003 デジタルカメラ撮影画像のプリント環境の動向について	深田重一	日本写真学会誌, **66** (1), 88-92 (2003)
デジタルシネマ デジタルシネマ時代のフイルム技術	河合　清 三牧靖典 山領貞行 牧野克美	日本写真学会誌, **66** (3), 263-268 (2003)
ハニカムCCDを用いた広ダイナミックレンジ信号処理	兵藤　学 小田和也 小林寛和 竹村和彦	日本写真学会年次大会講演要旨, **2003**, 17-18 (2003)
デジタルカメラに必要な有効画素数とその画質	田丸雅也 杉本雅彦 市川幸治 竹村和彦	日本写真学会年次大会講演要旨, **2003**, 19-22 (2003)
カラーデバイスと画像・信号処理 I 1. 入力系デバイス 1.2 ディジタルカメラとその画像・信号処理	三沢岳志	画像電子学会誌, **32** (3), 274-278 (2003)
広ダイナミックレンジ撮像素子の開発－第4世代スーパーCCDハニカム－	小田和也 小林寛和 竹村和彦 竹内　豊* 他	映像情報メディア学会技術報告, **27** (25) (IPU2003 20-26/CE2003 16-22), 17-20 (2003)
動画像からのロバストな静止画像合成方法	亀山祐和 伊藤　渡	電子情報通信学会大会講演論文集, **2003**, 情報・システム 2, 21 (2003)

題　　目	著　者	報　告　誌
設計ツールを活用しよう！　デジタル家電設計・解析のポイント　FinePixF401の実装技術	平田　正文	エレクトロニクス実装技術, **19** (3), 14-18 (2003)
デジタルカメラ新規格Exif Version 2.2	渡辺　幹夫 椿　尚宜	FujiFilm Res & Dev, No.48, 28-30 (2003)
携帯電話画像ASP"KeitaiPicture"を支えるデジタルイメージング技術	宮本　隆司 浅井　有人 野中　俊一郎 沢野　哲也 羽田　典久 乾谷　正史	FujiFilm Res & Dev, No.48, 31-38 (2003)
ナノスケール磁性層を有する塗布型磁気記録媒体	江尻　清美 斉藤　真二 都丸　美喜男	表面技術, **53** (12), 847-851 (2002)
塗布型磁気テープの技術動向と将来展望	阿部　直人 江尻　清美 花井　和子	日本応用磁気学会誌, **26** (11), 1090-1096 (2002)
パターンドマスターを用いた磁気転写法	長尾　信 安永　正 杉田　龍二*	日本応用磁気学会誌, **27** (2), 68-72 (2003)
磁気転写特性に及ぼすマスター媒体構造の影響	西川　正一 長尾　信 杉田　龍二* 他	日本応用磁気学会誌, **27** (4) , 241-244 (2003)
記録密度Gbit/in'2'クラスの塗布型磁気媒体－NANOCUBIC技術－	斉藤　真二 野口　仁 遠藤　靖 江尻　清美 杉崎　力 万代　俊博	FujiFilm Res & Dev, No.48, 71-75 (2003)
極薄層塗布型デジタル磁気記録メディアの生産技術開発	柴田　徳夫 都丸　美喜男 高橋　伸輔 鈴木　章弘 佐藤　恒彦*	FujiFilm Res & Dev, No.48, 76-81 (2003)
Influence of master medium structure on magnetic contact duplication performance	Nishikawa M Nagao M Sugita R* 他	J Appl Phys, **93** (10) Pt. 2,7008-7010 (2003)
実用化を目指す多層テラバイト光メモリ　高効率2光子励起化合物の開発動向	稲垣　由夫	レーザ顕微鏡研究会講演会論文集, **28**, 56-61 (2002)

題　　　目	著　者	報　告　誌
光ディスクの最近の話題　青紫色レーザー対応の色素系追記型光ディスク	久保　裕史 宇佐美　由久 御子柴　尚	O plus E, **283**, 652-657 (2003)
検査じょうほう室　生化学　おさえておきたい生化学の知識　富士ドライケムを用いたCRP測定における輸液中マルトースの影響	鈴木　登紫江 牧内　肇	検査と技術, **30** (9), 856-857 (2002)
ドライケミストリーによる小麦α-アミラーゼ活性測定法の開発	川崎　和也 寺島　薫	FujiFilm Res & Dev, No.48, 87-91 (2003)
酵素処理カルボキシメチルスターチの構造と物性	境野　佳樹 伊藤　敏古 森寿　弘 寺島　薫	高分子学会予稿集, **51** (13), 3544-3545 (2002)
微小流路を用いた電気化学的検出型DNAセンサの作製	土谷　徹 尾田　千草* 他	応用物理学会学術講演会講演予稿集, **63** (3), 1144 (2002)
SPMによる高分子材料の微小部熱分析	金山　修二	FujiFilm Res & Dev, No.47, 44-49 (2002)
芳香族ジアゾニウム塩を触媒とするハロゲノピロロピリミジンの求核置換反応	濁川　和則	日本化学会講演予稿集, **82**, 253 (2002)
微小空間の化学　手のひらの上の実験室　マイクロ化学プロセス技術　微小空間を生かした次世代物質生産プロセス	佐藤　忠久	化学と教育, **50** (10), 690-693 (2002)
ピコ秒近赤外パルスをラマン励起光源としたピコ秒時間分解ラマン分光計の製作	古屋　和彦 松野　真也* 他	分子構造総合討論会講演要旨集, **2002**, 736 (2002)
トランス-スチルベン分子のねじれとラマン強度　量子化学計算に基づく考察	古屋　和彦 渡辺　裕幸 岡本　裕一 坂本　章* 他	分子構造総合討論会講演要旨集, **2002**, 53 (2002)
高効率2光子励起化合物の開発動向	稲垣　由夫 秋葉　雅温	レーザー研究, **31** (6), 392-396 (2003)
インドトリカルボシアニン色素膜の対陰イオンによる湿熱耐久性改良	稲垣　由夫 矢部　雅夫	日本写真学会年次大会講演要旨, **2003**, 157-158 (2003)
Photoinduced Intramolecular Electron Transfer between Carbazole and Bis (trichloromethyl) -s-triazine Generating Radicals	Kawamura K Aotani Y Tomioka H*	J Phys Chem B, **107** (19), 4579-4586 (2003)

題　目	著　者	報　告　誌
Theoretical Study on the Structures and Absorption Properties of Yellow Azomethine Dyes	Ichijima S Fukunaga H Kobayashi H Ishihara M Koga N*	Bull Chem Soc Jpn, **76** (4), 733-742 (2003)
Two-Photon Induced Fluorescence Properties of a Class of Conjugated Ketone Derivatives.	Akiba M Inagaki Y Kawamata J*	Jpn J Appl Phys Part 2, **42** (1A/B), L17-L19 (2003)
Permeability of azo-dye through poly (urea-urethane) microcapsule membrane.	Ichikawa K Sato T* 他	J Membr Sci, **213** (1/2), 25-31 (2003)
A Photoelectrochemical Evidence for the Role of Glutamate at the Extracellular Proton-releasing Residue Site in Bacteriorhodopsin.	Koyama K Miyasaka T*	電気化学および工業物理化学, **71** (2), 100-104 (2003)
3. 液晶ディスプレイ用部品・材料編　視野角拡大フィルム「WVフィルム」	森　裕行	電子材料, 6月号別冊, 65-68 (2003)
TN-TFT方式LCDの視野角改良フィルムWVの開発	伊藤洋士 鎌田晃 荒川公平 村山雅彦 矢吹嘉治	高分子学会予稿集, **52** (1), 109-111 (2003)
色再現性と測定技術　TNモードTFT-LCD用視野角拡大フィルム「WVフィルム」	森　裕行 伊藤洋士 鎌田晃 村山雅彦 矢吹嘉治 荒川公平*	月刊ディスプレイ, **9** (6), 80-86 (2003)
重合性基を有するディスコティック液晶化合物,トリフェニレン誘導体の開発	西川秀幸 根来雅之 河田憲 岡崎正樹	有機合成化学協会誌, **60** (12), 1190-1200 (2002)
Nematic Conformation of Oxyethylene Spacers Involved in Main-Chain Liquid Crystals	Iwanaga H Furuya H* 他	Macromol Symp, **192**, 239-250 (2003)
Second-harmonic generation of a novel transparent material : N, N-diphenyl-8-[2- (4-pyridinyl) ethenyl]-dibenzofuran-2-ylamine.	Akiba M Inagaki Y Kawamata J*	Opt Mater, **21** (1/3), 71-74 (2003)
Structural Color with Polypeptide LB Film.	Washizu S Miyagi T* 他	Trans Mater Res Soc Jpn, **27** (3), 555-558 (2002)

題　　　　　目	著　　者	報　告　誌
Ultrasonic Study of Swollen Microcapsule Membranes	Ichikawa K Dobashi T* 他	Langmuir, **19** (7), 3071-3073 (2003)
不完全特徴量の統合による顔の向きの実時間推定	伊　藤　大　介 田　野　俊　一*	日本ファジィ学会誌, **14** (3), 287-298 (2002)
中間相マイクロエマルションを経由した自発的乳化システムの設計	西　見　大　成	コロイドおよび界面化学討論会講演要旨集, **55**, 50 (2002)
化学反応により引き起こされる自発的乳化システムの設計	西　見　大　成	コロイドおよび界面化学討論会講演要旨集, **55**, 366 (2002)
写真フィルムと多層コーティング	片　桐　良　伸	塗料・塗装講座テキスト, **4**, 80-85 (2002)
圧電フィルムを用いた薄肉円筒殻の制振　センサ/アクチュエータとしての最適長さの導出および評価	工　藤　篤　博 磯　部　大吾郎*	日本機械学会論文集 C, **68** (673), 2665-2672 (2002)
技術シリーズ 第17回 塗布 塗布操作の学術的基礎	小　林　忠　造 足　立　毅太郎* 他	化学工学, **67** (1), 35-41 (2003)
技術シリーズ 第17回 塗布 塗布技術応用製品	都　丸　美喜男 深　沢　孝　二* 他	化学工学, **67** (1), 49-54 (2003)
副走査搬送機構のシミュレーションによる最適化	片　倉　和　彦 大　野　剛　久 松　崎　義　靖	品質工学研究発表大会論文集, **11**, 122-125 (2003)
画像データに基づくれきの有限要素モデリング	白　坂　　　一 山　田　貴　博* 他	計算工学講演会論文集, 8 (1), 265-268 (2003)
表面・界面の構成式を用いた連続体力学の定式化と解析	北　岡　武　司 中　村　泰　啓* 他	日本機械学会関西支部定時総会講演会講演論文集, **78**, 5.39-5.40 (2003)
クライアント/サーバ型有機合成設計システムの開発	竹　内　雅　志 船　津　公　人* 他	情報化学討論会・構造活性相関シンポジウム講演要旨集, 25-30, 61-64 (2002)
クライアント/サーバー型有機合成設計システムの開発 AIPHOS・KOSP・TOSP統合システム	竹　内　雅　志 船　津　公　人* 他	日本コンピュータ化学会年会講演予稿集, **2002**, 秋季, 84-85 (2002)

題　　　　　目	著　　者	報　告　誌
ダイナミックなメニュー配信システムとユーザーコンテンツの流通機構	浅　井　有　人 渡　辺　芳　明 寺　田　昌　弘 菅　沼　陽　史 羽　田　典　久 乾　谷　正　史	FujiFilm Res & Dev, No.47, 31-33 (2002)
Graded-Index Polymer Optical Fiber With High Temperature and High Humidity Stability.	Sato M Ishigure T* 他	J Lightwave Technol, **20** (10), 1818-1825 (2002)
プラスチック光ファイバの現況を解き明かす　グレーデッドインデックス型プラスチック光ファイバ	佐　藤　真　隆	電子材料, **42** (7), 41-45 (2003)
環境・リサイクル専門委員会　写真感光材料におけるプラスチックリサイクルについて	鈴　木　文　行	成形加工, **14** (11), 716-720 (2002)
高密度化技術による磁気テープ生産時の二酸化炭素排出量削減　ATOMM技術による環境配慮設計	稲　波　博　男 高　橋　昌　敏	月刊エコインダストリー, **7** (12), 14-24 (2002)
レンズ付きフィルム「写ルンです」ペレタイズレス樹脂再生システムの開発	冨　永　佳　博 岡　村　大　輔	FujiFilm Res & Dev, No.47, 12-17 (2002)
TCE Decomposition by the Non-Thermal Plasma Process Concerning Ozone Effect.	Yamaji K Odo T* 他	Conf Rec IEEE Ind Appl Conf, **37**, No. Vol. 3, 1822-1828 (2002)
資料のデジタル画像化と保存　紙文書のデジタル化と情報の寿命	金　沢　勇　二	情報の科学と技術, **53** (7), 343-348 (2003)

編 集 後 記

本誌「富士フイルム研究報告」は，Imaging and Information分野での富士写真フイルム（株）での一年間の技術進歩を紹介する目的で，毎年，原著論文と転載論文から構成し出版しています。創立70周年を迎えた2004年で第49号となりました。第49号は原著論文15報と転載論文8報から構成しました。

原著論文は，主要な新製品の開発に関する技術の思想とその詳細を解説し世に問うものであり，内容の充実した高い水準の技術論文になることを目指しています。本報の原著論文には，「第4世代スーパーCCDハニカムを用いた広ダイナミックレンジ撮像システム」，「高感度ネガ「Venusシリーズ」の開発と新コンセプト「写ルンですNight & Day」への展開」，「新カラーリバーサルフィルムフジクローム「Velvia 100F/100」，「ASTIA 100F」の開発」，「小型迅速デジタルミニラボ“Frontier 340E”の開発」，「ブルー導波路SHGレーザの開発」，「New フジGカラーフィルムPROLASER FC/FTの開発」，「新しいピクトログラフィー用受像シート「PZ/PG-SG Ever-Rich」の開発」，「完全モノシート型フルカラーデジタルプリントシステムの開発」，「ESI-TEMによるポリ（ウレア・ウレタン）マイクロカプセルの素材分布解析ーナノオーダーでの物性制御ー」，「高品質を支える画像処理技術“Image Intelligence™”」，「NTTドコモ公式サイトコンテンツフォトミラクルの開発」，「無処理サーマルCTP刷版「LD-NS」の開発」，「デジタル サーマル プレート プロセサーLP940HⅡ，LP1310HⅡの開発」，「逆ミセル法によるFePtおよびFePtCu磁性ナノ粒子の開発」，「富士ドライケムシステムのデータ標準化」を採用しました。

一方，新製品開発あるいは新技術の基礎となる学術的な研究および探求的な研究も活発に行われており，その成果の一部は学会での講演発表と学術雑誌への論文の掲載を通じて科学と技術の進歩に貢献しています。本報では8報の転載論文を選択し，巻末に掲げた印刷論文リストと共に掲載しました。これらにより，当社の研究活動の経緯と現状および今後の方向がより良く展望でき，さらに，Imaging and Informationの分野において貴重な資料となることを期待しています。

（編集委員長　高田　俊二）

富士フイルム研究報告　第49号

平成16年3月22日 発行　非売品

編集人　高本邦夫

発行人　平野茂夫

発行所　富士写真フイルム株式会社
R & D 総括本部 材料研究本部
〒250－0193
神奈川県南足柄市中沼 210
TEL 0465－73－7170
FAX 0465－73－7927

印刷所　(株)富士グラフィックサービス
神奈川県南足柄市中沼 210